

# 高温固体氧化物燃料电池

## ——原理、设计和应用

Subhash C. Singhal Kevin Kendall◎主编

韩敏芳 蒋先锋◎译

彭苏萍◎校



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

# 高温固体氧化物燃料电池 ——原理、设计和应用

Subhash C. Singhal   Kevin Kendall   主编  
韩敏芳   蒋先锋   译  
彭苏萍   校

科学出版社

北 京



图字:01-2006-4829 号

## 内 容 简 介

在将碳氢燃料的化学能转化为电能的电化学过程中,高温固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种最为有效的设备,由于其用作分布式发电的清洁性和有效性,近些年人们对其关注日益增长。管状结构 100kW 燃料电池热电联供系统成功运行两年多,未出现性能下降,证明了 SOFC 技术上的可行性和可靠性。本书就 SOFC 工作原理、电池组元材料、电池及电池堆设计和制作工艺、电池和电池堆性能,以及 SOFC 应用方面提供了综合的、最新的信息。每个章节均由在各自领域国际知名作者执笔,书中也提供了大量可供读者进一步参考的文献信息。

本书主要面向从事 SOFC 领域工作的研究人员、工程师及其他技术人员,也可作为 SOFC 专业的研究生教材。

High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications

Subhash C. Singhal and Kevin Kendall

© 2003 Elsevier Limited

All rights reserved. Authorized translation from the English language edition published by Elsevier Limited

## 图书在版编目(CIP)数据

高温固体氧化物燃料电池:原理、设计和应用/(美)辛格哈尔(Singhal S C), (英)肯德尔(Kendall K)著;韩敏芳,蒋先锋译. —北京:科学出版社,2007  
ISBN 978-7-03-017751-3

I. 高… II. ①辛…②肯…③韩…④蒋… III. 高温燃料电池  
IV. TM911.47

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 087448 号

责任编辑:杨 震 / 责任校对:纪振红

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2007 年 2 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2007 年 2 月第一次印刷 印张: 22 1/4

印数: 1—2 500 字数: 410 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

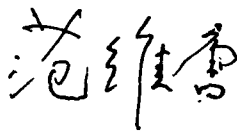
## 序 1

在经济飞速发展的今天,能源和环境对人类的压力越来越大。中国在未来很长一段时期内,仍然以煤为主要能源。煤的高效洁净利用十分迫切,直接使用多种碳基燃料的高温固体氧化物燃料电池(SOFC)发电技术是新型能源的有效途径之一。近年来,高温 SOFC 快速发展,国内外研究更是方兴未艾,国家科技部、国家自然科学基金委员会等也都对 SOFC 的研究给予了大力支持,但是 SOFC 在中国还有很长的路要走。从全球发展现状和进程来看,中国 SOFC 的研究和发展还需要大力加强;只有加大对 SOFC 研发的投入,才能使我国自主研发的 SOFC 早日商用。

Subhash C. Singhal 和 Kevin Kendall 主编的《高温固体氧化物燃料电池——原理、设计和应用》一书是由世界科技领先国家著名学者倾心撰写的一本极具价值的专业书籍,各章节的作者都是在相关领域有着突出成就的专家。该书面世三年以来,引起了燃料电池界强烈反响,大家普遍认为这是一本非常好的参考书。它囊括了从 SOFC 起源到目前的最新研究成果,从组元材料理论知识到电池堆系统集成,从碳基燃料重整到系统测试和模型等各方面的内容。

中国矿业大学(北京)煤气化燃料电池研究中心韩敏芳教授和我的博士研究生蒋先锋及时将该书翻译成中文,教育部长江学者特聘教授彭苏萍对该书进行了认真校对。我相信,该书的出版将对我国 SOFC 的研究、开发和推广具有重要的参考和借鉴意义,因此,我愿意向全国的有关研究工作者推荐此书。

中国工程院院士  
中国能源研究会会长  
中国煤炭工业协会会长



2007 年元旦前夕

## 序 2

化石能源的不可逆耗尽是大家的共识。当前和今后很长一段时间内,煤、石油、天然气等化石能源仍是我国能源的主体。强调大力发展新能源的同时,当务之急是要高效、清洁地利用化石能源。只有认清我国能源面临的严峻形势,才能更好地促使我们通过科技创新来解决能源安全和可持续发展的问题。一定要有战略性的能源新技术储备。

碳基固体氧化物燃料电池(SOFC)就是一种战略性的能源新技术。它用碳氢化合物作燃料,能量转换效率有望达到50%。热电联供,能量效率更高。由于质子交换膜氢氧燃料电池面临诸如氢气来源、运输、储存以及贵金属催化剂等众多尚未解决的难题,人们迫切希望采用碳氢化合物去取代氢作燃料的SOFC能取得突破。

使用碳基燃料有诸多优势,例如价格便宜、易于储存和运输、安全性好,特别是燃料来源广泛。它既可是煤的气化产物、煤层气,也可以是天然气、液化石油气,还可以是生物质气、乙醇等生物质能。这些碳基燃料在我国非常丰富。碳基SOFC既可以利用“昨日阳光”,也可以利用“今日阳光”。因此发展碳基SOFC对于推动能源的高效、清洁利用和能源多元化具有重要的战略意义。

Subhash C. Singhal 和 Kevin Kendall 主编的《高温固体氧化物燃料电池——原理、设计和应用》各章节的作者都是此领域内著名的专家。这本书内容丰富,既有原理,又有应用;既有关键材料,又有电池设计;既有单电池,又有电堆。该书适合于SOFC的研究人员和工程技术人员阅读,也可以作为初学者学习SOFC技术的教材。

感谢中国矿业大学(北京)煤气化燃料电池研究中心彭苏萍教授、韩敏芳教授和博士研究生蒋先锋先生将该书译成中文。该书的出版将有助于我国SOFC的研究、开发和推广。我愿意和大家一同学习,以推动我国新能源产业快速发展。

中国工程院院士  
中国材料研究学会副理事长  
中国科学院物理研究所研究员



2007年元月

## 译者的话

研究开发固体氧化物燃料电池(SOFC)的动机主要来源于以下几个方面:人类对电力需求的增加;国家能源与安全战略(摆脱或减轻对石油进口的依赖);SOFC发电技术环境友好(极少排放温室气体);SOFC技术的高功率和高能源转换效率。因此,世界各国尤其是发达国家,都在巨额经费支持下竞相开展SOFC技术的研究与开发。

中国矿业大学(北京)煤气化燃料电池联合研究中心长期以来从事SOFC相关研究,非常关注世界范围内SOFC发展的前沿和动态。2003年Elsevier公司出版了由Subhash C. Singhal和Kevin Kendall主编的*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell: Fundamentals, Design and Applications*一书。在该书出版后不久,我们就通过美国的朋友购买了此书。阅读后大家一致认为这是一本好书,该书站在了整个学科前沿角度,聚集了世界上最有影响的科学家,对近年来世界范围内SOFC技术的发展和积累的多方面知识进行总结,是一本综合并且专业性很强的书籍。自2004年以来,该书就被选为我们课题组研究生的教材。基于国内SOFC研究和发展的需要,科学出版社和我们一致认为将这本英文书翻译成中文并在国内出版是非常必要的。

本书提供了关于SOFC运行原理、电池组元材料、单电池和电池堆的设计及制备工艺、单电池和电池堆的性能、测试和表征方法,以及SOFC电池堆应用等方面广泛的、最新的信息。每个章节都是由世界上相应领域著名专家编写而成。我们希望这本书的中文版能够对我国SOFC及相关领域的发展起到推动作用。这本书适合SOFC及相关领域的研究人员、工程和技术人员参考,也适合用作相关领域研究生的教材。

在这本书的翻译过程中,得到了范维唐院士、陈立泉院士、周国治院士、郑绵平院士和彭苏萍教授的大力支持和关怀,特别是范维唐院士和陈立泉院士在百忙中为本书写序,彭苏萍教授亲自对本书进行了详细的校对,这些都是对我们极大的鼓舞和鞭策。在这本书的策划和翻译过程中,责任编辑做出了很大的努力,花费了大量时间,我们对他们的认真态度和一丝不苟的工作精神表示敬佩和感谢。中国科学院物理研究所李泓博士对本书第3章和第11章的翻译提供了有益的建议,对此我们表示衷心的感谢。在翻译过程中,中国矿业大学(北京)煤气化燃料电池联合研究中心的博士研究生和硕士研究生刘泽、尹会燕、唐秀玲、王忠利、王琦、杨志宾、陈鑫、李伟、盛东亮、赵晓林、王欢、缪文婷、贾屹海、钟凌生等做了大量的工作,在此



一并表示感谢。

这本书(英文原版)的各个章节分别由世界上不同单位和不同专业背景的专家执笔,正如原书前言中所提到的,书中各个章节之间在学术术语、单位、符号和表述等多方面多少存在不一致。在不违背原书本意的前提下,我们努力尽量做到全书统一。但是由于译者水平所限,书中难免存在一些疏漏或不确切的地方,希望得到读者的批评和指正。

译者

2007 年元旦

## 前 言

高温固体氧化物燃料电池(high temperature solid oxide fuel cells, high temp SOFC)是一种将碳氢化合物的化学能通过电化学反应转化成电能的最有效的装置,近年来其在清洁、高效分布式发电领域中越来越受到人们的重视。一个100kW 管式结构 SOFC 的热电联供系统,已经成功运行两年多而没有任何性能上的衰减,展示了这些电池在技术上的可行性和可靠性。目前主要的任务是减少 SOFC 发电系统的制造成本,以便能够有效地与其他发电系统进行竞争。为实现这个目标,美国、欧洲和日本正在研究几种不同的电池结构,并且启动了很多新的合作项目;其中最值得关注的是美国固体能源转换联盟(Solid State Energy Conversion Alliance,SECA)项目、欧洲联盟的框架 6(Framework 6)项目和日本新能源与工业技术发展组织(New Energy Industrial Technology Develop Organization,NEDO)项目。世界范围内,在 SOFC 研发上的资金投入急剧增长,并且这种趋势至少在最近几十年内持续不变。另外,为减少成本,这些研发项目也正在研究将 SOFC 广泛地应用于家居、交通和军事方面,主要原因是这种电池的燃料适应性强。使用汽油或柴油为燃料的 SOFC 辅助电源装置的应用将其带入小型汽车和游览车的消费市场。

本书提供了关于运行原理、电池组元材料、单电池和电池堆的设计及制备工艺、单电池和电池堆的性能,以及 SOFC 电池堆的应用等方面广泛的、最新的信息。每个章节都是由世界上此领域著名的学者编写,并且为了提供更多的信息,书中给出了大量的参考文献。本书适于 SOFC 领域的研究人员、工程和技术人员参考阅读。虽然技术进步很快,但是本书大部分章节的内容很基础,可以作为初学者学习 SOFC 技术的教材。

像其他由多作者编写的书一样,本书章与章之间对电化学现象和结果的解释难免出现重复甚至少量的矛盾。然而,编者已经尽量避免这种情况。另外,为了尽快出版,在章与章之间没有做到术语和符号的统一,我们为此表示歉意。

SOFC 团队的许多成员对一些章节提出了宝贵的意见并进行了校正,在此表示感谢。对美国化石能源部(United States Department of Energy-Fossil Energy)

提供的鼓励和财政支持[通过 Dr. Mark Williams, 国家能源技术实验室(National Energy Technology Laboratory)]表示深深的谢意。同时感谢在本书编写过程中西北太平洋国家实验室(Pacific Northwest National Laboratory)的 Jane Carlson 女士给予的支持。

Subhash C. Singhal(Richland, Washington, USA)

Kevin Kendall(Birmingham, UK)

2003 年 9 月

## 作者名录

Harlan U. Anderson

Electronic Materials Applied Research Center, 104 Straumanis Hall, University of Missouri-Rolla, Rolla, MO 65410-1240, USA

harlanua@umr.edu

Rob J. F. van Gerwen

KEMA Power Generation & Sustainables, KEMA Nederland BV, PB 9035, 6800 ET Arnhem, The Netherlands

rob.vangerwen@kema.nl

Peter Vang Hendriksen

Materials Research Department, Risø National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark

peter.hendriksen@risoe.dk

Teruhisa Horita

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Tsukuba Central No. 5, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

t.horita@aist.go.jp

Tatsumi Ishihara

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

ishihara@cstf.kyushu-u.ac

Ellen Ivers-Tiffée

Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik IWE, Universität Karlsruhe (TH), Adenauerring 20, 76131 Karlsruhe, Germany

ellen.ivers@iwe.uni-karlsruhe.de

Kevin Kendall

School of Chemical Engineering, The University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B152TT, UK



k. kendall@bham. ac. uk

Mohammad A. Khaleel

Pacific Northwest National Laboratory. PO Box 999, Richland. WA 99352,  
USA moe. khaleel@pnl. gov

Augustin J. McEvoy

Institute of Molecular and Biological Chemistry. Faculty of Basic Sciences, Ecole  
Polytechnique Fédérale de Lausanne. CH-1015 Lausanne. Switzerland  
augustin. mcevoy@epfl. ch

Nguyen Q. Minh

General Electric Power Systems, Hybrid Power Generation Systems. 19310  
Pacific Gateway Drive, Torrance, CA 90502-1031. USA  
nguyen. minh@ps. ge. com

Hans-Heinrich Möbius

Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald (Emeritus)

Rudolf-Breitscheid Strasse 25, D 17489 Greifswald, Germany vmoebius@uni-  
greifswald. de

Mogens Mogensen

Materials Research Department, Risø National Laboratory, DK-4000 Roskilde.  
Denmark  
mogens. mogensen@risoe. dk

R. Mark Ormerod

Birchall Centre for Inorganic Chemistry and Materials Science, School of  
Chemistry and Physics, Keele University, Staffordshire ST5 5BG, UK  
r. m. ormerod@keele. ac. uk

Nigel M. Sammes

Connecticut Global Fuel Cell Center, University of Connecticut, 44 Weaver  
Road. Unit-5233, Storrs, CT 06269-5233, USA  
sammes@enr. uconn. edu

J. Robert Selman

Center for Electrochemical Science and Engineering, Illinois Institute of  
Technology, Chicago, IL 60616, USA

---

selman@iit. edu

Subhash C. Singhal

Pacific Northwest National Laboratory, PO Box 999, Richland, W A 99352,  
USA singhal@pnl. gov

Frank Tietz

Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Werkstoffe und Verfahren der  
Energietechnik (IWV-1), D-52425 Jülich. Germany

f. tietz@fz-juelich. de

Anil V. Virkar

Department of Materials Science and Engineering, University of Utah, Salt Lake  
City, Utah 84112, USA

anil. virkar@m. cc. utah. edu

Wolfgang Winkler

Fuel Cells Laboratory, Hamburg University of Applied Sciences, Faculty of  
Mechanical Engineering and Production, Berliner Tor 21, 20099 Hamburg,  
Germany

winkler@rzbt. haw-hamburg. de

Osamu Yamamoto

Aichi Institute of Technology, 13-1, Kamo-gome, Chaiki-cho, Ichinomiya, Aichi  
491-0801, Japan

osyamamo@alles. or. jp

Harumi Yokokawa

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST  
Tsukuba Central No 5, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

h-yokokawa@aist. go. jp

# 目 录

序 1

序 2

译者的话

前言

作者名录

第 1 章 固体氧化物燃料电池介绍	1
1.1 背景	1
1.2 历史概述	2
1.3 氧化锆氧传感器	3
1.4 氧化锆的应用和生产	4
1.5 高质量电解质的制备工艺	6
1.6 电极材料和电极反应	7
1.7 电池连接体	9
1.8 电池和电池堆的设计	11
1.9 SOFC 发电系统	12
1.10 燃料因素	13
1.11 与热机竞争及结合	14
1.12 应用领域和聚合物电解质燃料电池的关系	15
1.13 SOFC 的相关出版物	16
参考文献	17
第 2 章 燃料电池历史	20
2.1 固体电解质燃气电池的起源	20
2.2 从固体电解质燃气电池到 SOFC 的发展	22
2.3 最初的 SOFC 的详细研究	24
2.4 20 世纪 60 年代的进展	27
2.5 实用 SOFC 的进展	33
参考文献	37
第 3 章 热力学	44
3.1 引言	44
3.2 理想的可逆 SOFC	47

3.3 欧姆电阻和燃料利用时的混合效应引起的电压损失·····	52
3.4 产生电和热的燃料电池的热力学定义·····	56
3.5 SOFC 混合系统的热力学理论·····	58
3.6 电池混合系统的设计原理·····	65
3.7 小结·····	68
参考文献·····	69
<b>第4章 电解质</b> ·····	<b>71</b>
4.1 引言·····	71
4.2 萤石结构的电解质·····	71
4.3 氧化锆基氧离子导体·····	76
4.4 氧化铈基氧离子导体·····	79
4.5 氧化锆基和氧化铈基电解质薄膜的制备·····	81
4.6 钙钛矿结构电解质·····	83
4.6.1 $\text{LaAlO}_3$ ·····	83
4.6.2 Ca、Sr、Mg 掺杂 $\text{LaGaO}_3$ ·····	85
4.6.3 过渡元素掺杂 $\text{LaGaO}_3$ ·····	90
4.7 其他结构的氧化物·····	91
4.7.1 钙铁石(如 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ )·····	91
4.7.2 非立方氧化物·····	93
4.8 质子传导氧化物·····	95
4.9 小结·····	97
参考文献·····	97
<b>第5章 阴极</b> ·····	<b>102</b>
5.1 引言·····	102
5.2 钙钛矿阴极材料的物理特性和物理化学特性·····	103
5.2.1 点阵结构、氧的非化学计量数及化合价的稳定性·····	103
5.2.2 电导率·····	105
5.2.3 热膨胀·····	107
5.2.4 表面反应速率和氧离子电导率·····	108
5.3 钙钛矿阴极与氧化锆反应·····	112
5.3.1 热力学因素·····	112
5.3.2 实验结果·····	114
5.3.3 阴极/电解质反应和电池性能·····	116
5.3.4 中温 SOFC 阴极·····	117
5.4 钙钛矿阴极与连接体的兼容性·····	119



5.4.1 阴极与氧化物连接体的兼容性 .....	119
5.4.2 阴极与金属连接体的兼容性 .....	120
5.5 阴极制备 .....	122
5.6 小结 .....	123
参考文献 .....	123
<b>第6章 阳极</b> .....	<b>128</b>
6.1 引言 .....	128
6.2 阳极要求 .....	128
6.3 金属陶瓷阳极的选择 .....	130
6.4 金属陶瓷制备 .....	131
6.5 稳态条件下的阳极特性 .....	133
6.6 平衡态附近的暂态阳极特性 .....	135
6.7 带负载的阳极特性 .....	137
6.8 阳极在非氢燃料下的运行状况 .....	140
6.9 碳氢化合物直接氧化阳极 .....	141
6.10 小结 .....	144
参考文献 .....	144
<b>第7章 连接体</b> .....	<b>147</b>
7.1 引言 .....	147
7.2 陶瓷连接体(铬酸镧和铬酸钇) .....	148
7.2.1 电导率 .....	148
7.2.2 热膨胀 .....	151
7.2.3 热导率 .....	151
7.2.4 机械强度 .....	152
7.2.5 工艺 .....	153
7.3 金属连接体 .....	154
7.3.1 铬基合金 .....	155
7.3.2 铁素体钢 .....	156
7.3.3 其他金属材料 .....	159
7.4 金属连接体保护层和接触材料 .....	160
7.5 小结 .....	162
参考文献 .....	162
<b>第8章 电池及电池堆设计</b> .....	<b>169</b>
8.1 引言 .....	169
8.2 平板式 SOFC .....	169

8.2.1 电池制备 .....	176
8.2.2 电池和电池堆性能 .....	178
8.3 管式 SOFC 的设计 .....	180
8.3.1 电池运行和性能 .....	183
8.3.2 管式电池堆 .....	184
8.3.3 其他管式电池 .....	186
8.4 微管式 SOFC .....	188
8.5 小结 .....	193
参考文献 .....	193
<b>第 9 章 电极极化</b> .....	198
9.1 引言 .....	199
9.2 欧姆极化 .....	200
9.3 浓差极化 .....	201
9.4 活化极化 .....	205
9.4.1 阴极活化极化 .....	209
9.4.2 阳极活化极化 .....	214
9.5 极化测试(电化学阻抗谱法) .....	215
9.6 小结 .....	220
参考文献 .....	221
<b>第 10 章 电极、电池和小电池堆的测试</b> .....	224
10.1 引言 .....	224
10.2 电极测试 .....	225
10.3 电池和小电池堆测试 .....	229
10.4 面电阻(ASR) .....	234
10.5 电极和电池测试结果的比较 .....	238
10.5.1 总损失中的非活性贡献 .....	240
10.5.2 温度测量误差 .....	240
10.5.3 阴极特性 .....	240
10.5.4 电池阻抗分析 .....	242
10.6 电池测试中的漏气问题 .....	243
气体泄漏程度评价 .....	244
10.7 小结 .....	245
参考文献 .....	246
<b>第 11 章 电池、电池堆和系统模型</b> .....	250
11.1 引言 .....	253

11.2 气流模型和热模型	254
11.2.1 质量平衡	254
11.2.2 动量守恒	254
11.2.3 能量守恒	255
11.3 连续统电化学模型	257
11.4 化学反应和速率方程	261
11.5 电池和电池堆模型	264
11.6 系统层次的模型	269
11.7 热应力模型	270
11.8 电极层次的电化学模型	272
11.8.1 电极层次模型的原理与方法	273
11.8.2 基于传质分析的电极模型	275
11.8.3 基于整体浓度、电势和电流分布的一元多孔电极模型	275
11.8.4 蒙特卡罗(Monte Carlo)或随机电极结构模型	277
11.9 分子层次模型	278
11.10 小结	279
参考文献	279
<b>第12章 燃料与燃料处理</b>	<b>284</b>
12.1 引言	284
12.2 燃料种类	285
12.3 直接和间接内部重整	288
12.3.1 直接内部重整	290
12.3.2 间接内部重整	291
12.4 水蒸气、二氧化碳以及部分氧化重整碳氢化合物	292
12.5 碳氢化合物直接电催化氧化	295
12.6 积炭	295
12.7 耐硫性和除硫	299
12.8 燃料处理的阳极材料	300
12.9 可再生燃料在 SOFC 电池堆中的应用	301
12.10 小结	302
参考文献	303
<b>第13章 系统与应用</b>	<b>309</b>
13.1 引言	309
13.2 能源市场的趋势和 SOFC 的适应性	311
13.3 发电系统的竞争和 SOFC 的应用	312

---

13.4	SOFC 系统的设计和性能 .....	315
13.4.1	常压分布式 SOFC 发电系统 .....	315
13.4.2	家居、辅助电源和其他常压式 SOFC 系统 .....	317
13.4.3	加压式 SOFC/涡轮机混合系统 .....	318
13.4.4	系统的控制和动力学 .....	320
13.4.5	SOFC 系统成本 .....	322
13.4.6	SOFC 系统应用举例 .....	323
13.5	SOFC 系统的示范 .....	324
13.5.1	西门子西屋系统 .....	325
13.5.2	Sulzer Hexis 系统 .....	328
13.5.3	其他公司的 SOFC 系统 .....	330
13.6	小结 .....	331
	参考文献 .....	332



# 第 1 章 固体氧化物燃料电池介绍

Subhash C. Singhal 和 Kevin Kendall

## 1.1 背 景

固体氧化物燃料电池(SOFC)是已发明的由化学燃料直接转化为电能的最有效的装置。正如第 2 章所描述的,19 世纪末,能斯特(Nernst)和他的同事<sup>[1~3]</sup>在格廷根(Gottingen)首先提出电池的基本设想与电池材料,然而,在理论和实验上,100 年后才取得较大的突破。

图 1.1 是 SOFC 的示意图。它是由诸如氧化钇稳定氧化锆(YSZ)陶瓷制成的固体氧化物电解质构成,YSZ 在 600~1000℃的温度范围内为氧离子导体。这种陶瓷材料可以使氧原子在其多孔阴极表面得到电子还原为氧离子,然后氧离子通过陶瓷电解质转移到燃料气充足的多孔阳极侧,与氢气发生反应,并向外电路释放出电子。图 1.1 给出一个仅由电解质、阳极、阴极和两根连接线 5 个部件组成的单电池。

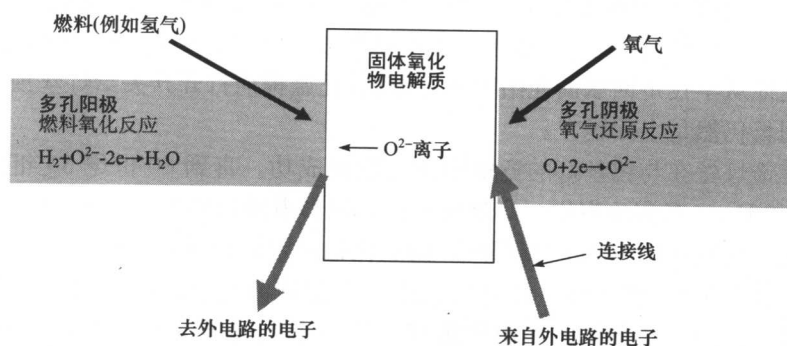


图 1.1 SOFC 示意图

但令人吃惊的是,这种结构简单的发电技术还没有商业化,以取代目前占主导地位的低效率、高污染的热机。这很大程度上是由于相关材料知识的匮乏和发展电化学技术所必需的化学工程技术的不足引起的。我们相信这种知识和专业技术正在迅速兴起。本书的目的是给读者带来这方面最新的知识以推动 SOFC 的设计、开发和商业应用。

SOFC 电池堆设计和应用要考虑的最基本因素是电化学反应产生的热,但图

1.1 并没有表示出来。如第 3 章所述,在 SOFC 中欧姆损耗、电极过电势等都不可能避免地要产生热。这些损耗存在于所有的设计中,且不能消除,必须在热管理系统中加以考虑。事实上,维持电池堆的运行温度也需要热。与其他种类燃料电池相比,SOFC 的优势在于其排放出高温尾气,这使其控制和应用简单经济。

电和热都是 SOFC 运行中有用的产物,最理想的情况是热和电都能同时得到利用,例如家居热电联供,车辆辅助电源和煤气化发电的固定发电。家居 SOFC 系统产生的热可以通过简单的热交换器生产热水。在机动车方面热能用于驾驶室取暖。固定电站系统中可以使用 SOFC 产生的热使煤气化,或驱动诸如 Stirling 发动机的热机或燃气涡轮发电机。

本章的以下几节对全书从 SOFC 的基础到应用的内容进行概述。

## 1.2 历史概述

对上述构思的研究已经进行了一个多世纪。1890 年,人们还不清楚什么是电导,电子也没有确切的定义。人们知道金属导电符合欧姆定律,电解液可以传导离子。Nernst 在研究稳定氧化锆中的各种电导方面,取得了重大突破。稳定的氧化锆是掺杂摩尔分数为  $10^{-2}$  数量级的钙、镁、钇等的氧化物。Nernst 发现稳定的氧化锆在室温下是绝缘体,在  $600 \sim 1000^{\circ}\text{C}$  炽热状态下可以传导离子,而在大约  $1500^{\circ}\text{C}$  的白热状态下则成为离子与电子的混合导体。他申请了用氧化锆灯丝做白炽灯的专利,并且出售了这种用于自家照明的发明<sup>[1~3]</sup>。尽管同一时期发明的电话可以使他从学校走回家前先给妻子打电话,让她提前打开开关给灯丝预热,但是预热时间长仍然是个问题<sup>[4]</sup>。

氧化锆灯丝在与钨丝灯的竞争中没有取得成功。直到 20 世纪 30 年代后期,当 Baur 和 Preis 在实验室进行小规模氧化锆燃料电池试验时,Nernst 的发明再次引起关注。实验使用 15% (质量分数) 的氧化钇稳定氧化锆作电解质管,铁或碳作阳极,磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作阴极。燃料气氢或一氧化碳流经管内,空气作为氧化气在管外流过。他们用 8 个单电池串联组装了第一个电池堆。他们从装置中获得电能,并希望固体氧化物燃料电池可以与干电池竞争。但要使之成为现实仍需在许多方面进行改进。例如,电解质的制作工艺仍然很粗糙需要优化,尤其需要制备较薄的电解质从而将电池电阻降低至  $2\Omega$  以下。另外,没有合适的电极,尤其是所采用的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料的阳极容易氧化。这种结构电池堆的功率密度很小,需要研究电池间的连接,同时燃料反应和系统运行的认识也应受到重视。

直到 20 世纪 50 年代,开发出一种简单的测试系统后,人们才开始进行压制或流延工艺制备稳定氧化锆片的实验,这一测试系统至今仍在使用。图 1.2(a) 是这套测试装置的示意图。将涂有阳极和阴极的稳定的氧化锆片与陶瓷管封接,然后

放入炽热的炉子中<sup>[6]</sup>。用一个小直径的管子插入陶瓷管中将燃料引入阳极,另一个管子将氧化气引入阴极。集流器的引线和电压测试的引线从电极表面引出。由图 1.2(b)可知,使用电解质片,很容易用连接分离器(连接体)组成一个电池堆,构成一个实际的电化学反应器。连接板实际上是将阳极、阴极和集流器结合到一块板子上的连接体,从而把两种组元结合在一起。另外,连接体还包含能给阳极提供燃料和阴极提供氧化气的气道,并且充当一个电池的阳极和下一个电池的阴极的电连接。

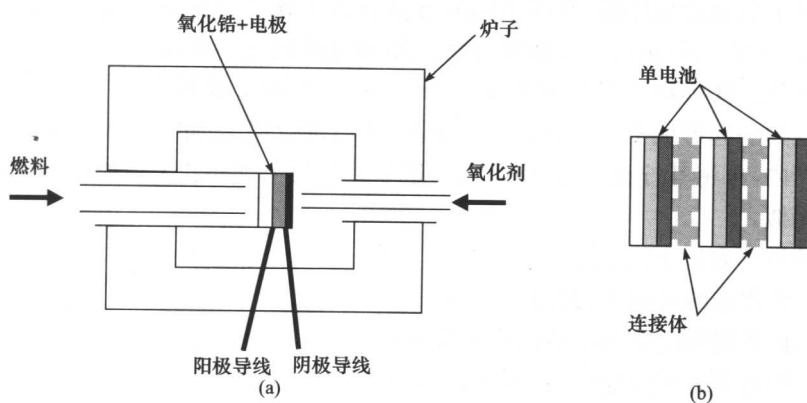


图 1.2 (a) 平板式单电池测试; (b) 平板式电池堆和连接体

功率大的平板电池堆的制备会出现一些问题:包括边缘封接和热膨胀不匹配导致的破裂等问题。然而,近年来管式设计取得了较大的成功。目前,在大批量生产氧化锆传感器时,图 1.2 的结构应用仍比较广泛。下一节将对此进行讨论。

### 1.3 氧化锆氧传感器

事实上每辆汽车上都装有 SOFC,它就是安装在排气歧管中的氧传感器,用来测量通过尾气催化剂排出的混合气的氧含量。如果要使催化剂在最佳性能下工作,必须控制排出混合物的组成,使之接近化学计量比。氧化钇稳定氧化锆(YSZ)通常用作电解质,通过专用的浆料将铂印刷在其表面作为电极,因而它就具有独特的氧探测性能。

20 世纪 70 年代最初设计中使用的成分和 Baur 及 Preis 实验的成分相似<sup>[5]</sup>。用含 8%(质量分数)氧化钇的氧化锆粉末压制成管状 YSZ,烧结至 1500℃使其致密。用铂作电极制成一个传感器单元。将这一单元固定在一个金属的旋塞内,再把旋塞拧到汽车排气歧管上,使 YSZ+阳极暴露在高温尾气中。阴极侧使用空气作为氧参考。内部的电极通过电线连接到发动机管理系统,提供电压信号。另一

电极与底盘连接接地。

尾气温度一旦超过  $600^{\circ}\text{C}$ , 传感器的电压就能反映排出尾气的氧浓度, 电压随着氧含量成对数变化, 氧浓度与电压的曲线呈  $\lambda$  型, 称为  $\lambda$  型特征曲线, 因此称传感器为“ $\lambda$  传感器”。控制系统根据氧传感器的信号控制发动机, 使燃料处于最好的燃烧状态。近年来对这种结构进行了很多改进, 例如, 在管中加入加热元件使传感器快速加热。

主要的改进由罗伯特·博世公司(Robert Bosch GmbH)在 1997 年提出, 他们重新设计了氧化锆传感器, 并用不同的方法制造氧化锆传感器。他们不再用干粉压制成管, 而是用氧化锆粉末和聚合物添加剂湿法混合后在流延机传送带上流延并烘干成膜。薄膜烘干后的厚度大约为  $100\mu\text{m}$ , 在膜上丝网印刷一层铂, 然后将三四片压到一起形成平板式排列的传感器, 然后进行烧结, 冲切成所需尺寸后安装到金属壳内, 再将其拧在发动机歧管上, 这个工艺与电子陶瓷工业制造陶瓷电容器的工艺相似。

这种设计有以下优点:

- (1) 氧化锆的量很少, 大约  $2.8\text{ g}$ ;
- (2) 较薄的陶瓷电解质给出非常快的响应;
- (3) 加热器和其他电路容易印刷到平板上。

与对数响应的管状传感器相比, 这种技术的特点是可以生产线性响应的传感器, 更适合电子控制系统。通过使用其中一片作为氧泵来设定氧参数以达到这一目的, 氧泵就是通过阴极腔上的一个标准孔向内进气。

氧传感器广泛应用于食物储藏、金属加工过程和火焰控制器中, 但汽车业是其主要市场。氧化锆传感器技术在市场上已经非常成功, 它推动了固体氧化物燃料电池材料的发展。它们之间主要的区别是传感器的输出功率很低, 所以可以使用部分稳定氧化锆。高功率时, 如果要使电解质长时间保持稳定就必须使用完全稳定的氧化锆。这种电解质材料的应用将在后面讨论。

## 1.4 氧化锆的应用和生产

目前, SOFC 电池堆主要使用的电解质材料是 YSZ, 这将在第 4 章中详细讨论。虽然许多其他氧化物材料也能传导氧离子, 有些甚至比氧化锆还好, 但是氧化锆有许多重要的性质, 包括化学稳定、无毒、储量丰富和成本低, 因此是最理想的选择。除了这些优点外它也存在一些缺点, 包括热膨胀系数高, 材料的连接和密封困难。

低品位的氧化锆已经占有很大市场, 尤其在耐火材料、陶瓷的颜料涂覆和着色方面。但目前工业品位氧化锆已用作阻热材料涂覆在燃气轮机部件、上弦与斜端

杆结点插入件和切削工具上。这种技术主要源于对纯氧化锆和少量掺杂物对晶体结构和性能影响的研究。20 世纪 70 年代早期的研究成果为这种材料的广泛应用指明了道路。

图 1.3 给出了全球离子电导氧化钇稳定氧化锆的产量趋势。在 1970 年,生产规模小,显然价格相当高。但是,在 20 世纪 70 年代,氧化锆  $\lambda$  传感器在汽车尾气排放控制中的应用,对氧化锆的产量产生很大影响,从那以后价格稳步下降。2000 年以 50kg 为批量的价格是 50 美元/kg,预期到 2020 年,随着年产量升至数千吨,其价格将稳步降低至 13 美元/kg。在 2000 年,YSZ 传感器的应用占主要地位,估计全球产量为 500t,预期燃料电池电力系统的 YSZ 需求量将快速增长,到 2010 年将超过传感器对 YSZ 的需求量。

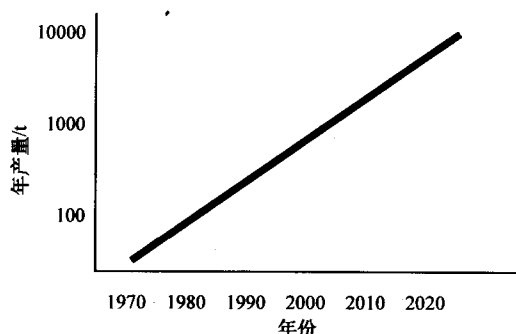


图 1.3 离子电导的氧化钇稳定的氧化锆粉的产量趋势

毫无疑问,与 20 世纪用于颜料的氧化钛一样,在将来,SOFC 将需要大量的氧化锆,年需求量将会超过 1Mt。值得庆幸的是,氧化锆是地壳中最常见的材料,比铜和锌更易得到。硅酸锆这样的硅酸盐,在澳洲、非洲、亚洲、美洲大陆有丰富矿藏。在成本方面,最大的困难是原材料提纯,尤其是除去  $\text{SiO}_2$ ,因为  $\text{SiO}_2$  会阻碍燃料电池系统中离子和电子传导。通常用于电解质的氧化锆粉末中的  $\text{SiO}_2$  含量应小于 0.1%(质量分数),性能最高的 YSZ 电解质中的含量只有 0.005%(质量分数)。其他的杂质像氧化铝和氧化钛有利于收集有害的硅石,所以 0.1%数量级的含量(质量分数)都是正常的。主要杂质二氧化硅的含量(质量分数)通常为百分之几,但是因为它本身是离子导体,所以不会影响其在 SOFC 中的使用。通常,氧化锆含有少量的放射  $\alpha$  射线的放射性杂质,在加工过程中会对健康产生潜在影响,但是目前已知还没有大的中毒危险。

虽然比氧化钇贵的氧化铈和氧化镱有更好的离子电导,但目前氧化钇主要作为稳定剂使用。通常,加入质量分数为 13%~16%(摩尔分数为 8%~10.5%)的氧化钇能得到全稳定的立方氧化锆。这些材料将在第 4 章中详细讨论。在将来,

掺杂物例如氧化钨的供应不足将是个问题。然而,把电解质材料加工成功能性装置的工艺则是一个更大的问题。

### 1.5 高质量电解质的制备工艺

性能优良单电池的制备是制约 SOFC 电池堆发展的一个主要因素。性能好的电解质要满足如下要求:

- (1) 必须致密,不漏气;
- (2) 必须有合适成分,在运行温度下能提供足够的离子电导;
- (3) 必须很薄以减小离子电阻;
- (4) 必须具有足够大的面积以得到尽可能大的电流;
- (5) 能承受一定限度的热冲击;
- (6) 易于加工,经济可行。

同时满足这些要求并不容易。传统的工业陶瓷制作主要是以金属或橡胶为模具压制成型,例如产生火花塞。虽然可用这种方法制造氧化锆传感器,很多理论研究也用这种方法,但是用该方法很难制备大的薄片。20 世纪 60 年代,用干粉压制法制造了一个管式燃料电池,由于采用钻石研磨使得成本很高,并且  $500\mu\text{m}$  厚的电解质电阻很高<sup>[8]</sup>。用现代陶瓷制备工艺更容易制备出满足要求的电解质薄膜,例如电化学气相沉积法、流延成型法、挤出成型法等方法(见图 1.4)。

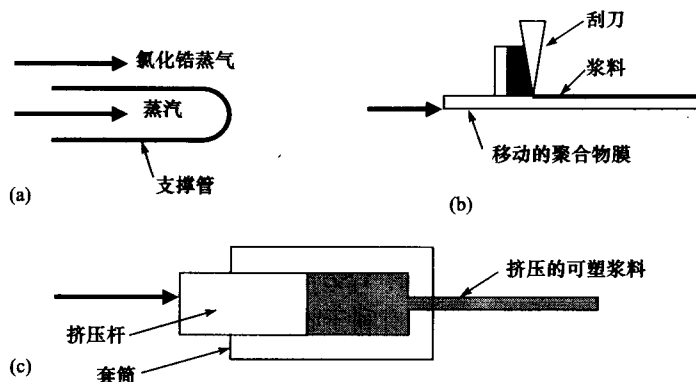


图 1.4 电解质的 3 种制备方法示意图

(a) 电化学气相沉积法; (b) 流延成型法; (c) 挤压成型法

20 世纪 70 年代后期,西屋(Westinghouse)公司[现在是西门子西屋(Siemens Westinghouse)公司]开始用电化学气相沉积法制备管式单电池<sup>[9,10]</sup>。直径 15~20mm 的管状多孔支撑体,放置在低压炉内,氯化锆和氯化钇气体在管外传送,水

蒸气在管内传送,管表面沉积的氧化钇稳定氧化锆先将表面的孔结构堵住,之后厚度逐渐增加到  $40\mu\text{m}$  形成电解质层,支撑体起初是用氧化钙稳定氧化锆来制备,后来用掺杂锰酸镧阴极材料<sup>[10]</sup>。连接带也可以用同样的方法由氧化镁掺杂铬酸镧制得。虽然管式 SOFC 有良好电化学性能,但与流延成型法相比制备过程复杂且价格高,管子质量大,升温慢,需要 4~6h 的启动时间。

流延成型起初应用于电子行业,使用有机溶剂制作薄的带形材料<sup>[12]</sup>。将 YSZ 粉与有机溶剂和分散剂混合的浆料球磨 24h,将粉料细化同时除去大的团聚体,如以甲基乙基酮/醇为溶剂,以 KDI(Uniqema 公司)为分散剂<sup>[13]</sup>。将加有溶剂的聚乙烯和甘油二丁酸酯混合研磨形成聚合物和增塑剂的混合物,再与颗粒状分散剂混合后继续球磨。过滤并真空排空后,将浆料流延在聚合物片上,干燥 3h 后在  $1300^{\circ}\text{C}$  下烧结。

从环境角度考虑,水基流延比有机溶剂流延更能满足要求,Viking Chemicals 公司开发了用溶剂精炼技术制备纯氧化锆<sup>[14]</sup>。煅烧过的氧化锆粉在聚丙烯酸铵水溶液中球磨(Darvan 821A, Vanderbilt)后,其分散性非常稳定。悬浮液过滤和排空后,加入纯净的乙基纤维素溶剂,流延到聚合物片上,干燥后在  $1450^{\circ}\text{C}$  下烧结。相似的工序可将类似的分散剂丝网印刷到流延成型的阳极支撑体上,并进行共烧,这种方法可以降低电解质膜的厚度,从而得到高电流密度<sup>[15]</sup>。Minh 和 Horne<sup>[16]</sup>首先报道了轧膜方法制备电解质膜,这种方法和流延相似但加有塑化剂<sup>[17]</sup>。他们将电解质片加工成瓦楞板并将其黏结在一起制作成独石结构的电池堆。当然,热冲击是平板设计的主要问题,它限制了电池快速加热或冷却。当尺寸超过几厘米时,电解质片非常容易破裂,这是独石结构中的一个突出的问题。

为了防止热冲击,可以用第 8 章中介绍的挤压法制造小直径的管<sup>[18]</sup>。另外,这些材料是由氧化锆粉、水和聚合物(聚乙烯醇)混合制得。通过模具挤压可以制得直径小到 2mm,壁厚  $100\sim 200\mu\text{m}$  的管,在  $1450^{\circ}\text{C}$  下烧结。

## 1.6 电极材料和电极反应

制备好的 YSZ 电解质薄膜,需要在燃料侧(阳极)和氧化剂侧(阴极)涂上电极。这些电极通常用特殊材料制备,采用部分烧结以得到多孔传导层。通常,在电解质和连接体之间制备多层梯度电极,靠近电解质表面的是纯 YSZ,而与连接体接触的是纯的电极成分。图 1.5 描述了典型的阳极结构。各层间的膨胀系数也能得到很好的匹配。

由于镍(Ni)具有良好的阳极性能且成本低,自 1964 年以来就一直作为 SOFC 的主要阳极材料。但金属 Ni 不易和 YSZ 牢固地黏结且容易脱落,掺杂氧化锆后,这一情况才会得到改善。脱落的主要原因是金属和陶瓷的膨胀系数不匹配。YSZ

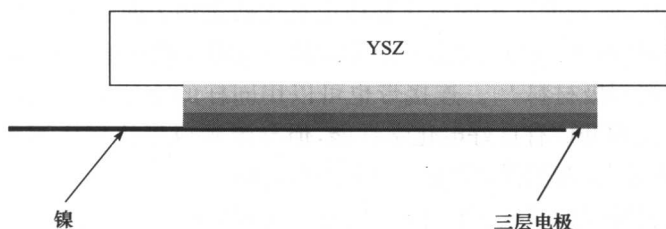


图 1.5 把 3 种不同成分的浆料印刷到 YSZ 上制备三层复合阳极

的膨胀系数在  $11 \times 10^{-6}/\text{K}$  左右,而 Ni 的膨胀系数达到  $13.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。YSZ 中掺杂 30%(体积分数)的氧化镍后,在  $1300^\circ\text{C}$  下氢气还原气氛中烧结得到多孔的阳极层,这样可使其膨胀系数非常匹配。这种金属陶瓷的热膨胀系数大约为  $12.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ,使其更容易和电解质黏结。夹在电解质和气道间的金属陶瓷,紧邻电解质侧的镍含量要少,靠近气道侧的镍含量要多,因而无论从催化性还是电子电导来看,都可以得到非常好的阳极性能。阳极结构的两个主要要求是快而充分地 with 燃料反应和与连接体间有很高的电导。

镍基阳极的主要缺点是易于积炭,就是与烃反应时被炭层包裹。炭层有两个有害的后果:通过分开镍颗粒而破坏阳极,在镍表面生成障碍层阻碍气体反应。通常,如果把诸如甲烷的烃燃料直接通入阳极,由于积炭影响,30min 后反应就不再继续进行。在 Ni/YSZ 金属陶瓷中加入 5%(质量分数)的氧化铈或 1%(质量分数)的钨酸盐能抑制积炭过程<sup>[19]</sup>。另外,也可以使用镍以外的其他金属作为阳极<sup>[20]</sup>。

正如第 5 章中所描述的,在 SOFC 电池堆的设计和运行过程中,阴极表现出了更多的问题。因为,这些过程是在强的氧化气氛中进行,不能使用普通金属,而贵金属又比较昂贵。结果,从 1966 年开始用掺杂镧辉钴矿以来,半导体氧化物就成为阴极材料的首选。到 1973 年,镧水锰矿则占主导地位,尤其是  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) 在导电性能和热膨胀系数匹配方面都有良好的表现。这种材料在 SOFC 中已经有了商业化的应用。掺杂率越高电导率越大,然而膨胀系数也会越高。从催化和导电性的角度上来看,镧辉钴矿是很好的材料,但是它易与锆反应并且膨胀系数太大。即使是水锰矿,在  $1400^\circ\text{C}$  以上时也与氧化锆反应产生锆酸镧绝缘层,从而大大增加了电阻。因此,在 YSZ 上烧结阴极材料时温度要控制在  $1300^\circ\text{C}$  以下,并且锰要稍过量以抑制反应速度。高温下可以看到锰扩散到 YSZ 中,黑色区域逐渐渗透到原本白色的电解质中。

为了使 LSM 阴极的电阻最小,尤其是当 SOFC 的运行温度低于  $1000^\circ\text{C}$  时,通常的方法是将 LSM 粉和 YSZ 粉混合,比例大约为 1:1。在电解质表面形成第一层阴极材料。这样就如图 1.6 中所描述,在氧分子、LSM 粒子和 YSZ 电解质之间



形成大量的“三相界面”(气相、电解质相和电极相间的交界)。这种方法使得阴极产生的电池电阻可以降到  $0.1\Omega/\text{cm}^2$ <sup>[21]</sup>。除此之外,不同的掺杂层如二氧化铈可以在涂电极前印在 YSZ 电解质表面。

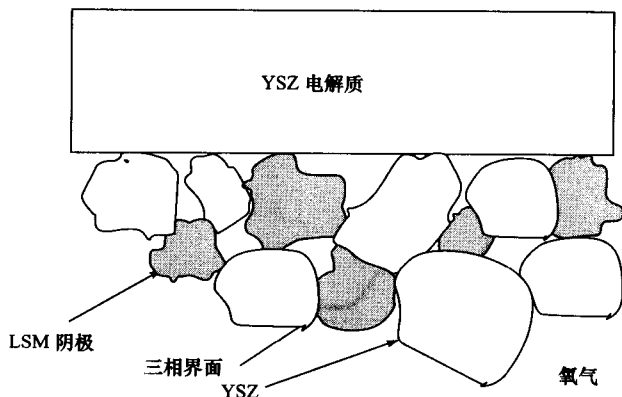


图 1.6 阴极/电解质之间扩展的三相界面

制备电极层的方法很多,从气相沉积、涂敷到等离子喷涂和最经济的胶体法如丝网印刷和喷绘。胶体工艺广泛应用于传统的陶瓷工业,用特殊的颜料给陶瓷上釉的方法,能得到  $50\sim 100\mu\text{m}$  的电极厚度。它的优点在于采用合成工艺一次制备多层从而减少了几道工序。Minh 研发了将阳极、电解质和阴极共轧膜的工艺。另一种方法是共压法,一步制成阳极和电解质复合片<sup>[23]</sup>。

## 1.7 电池连接体

连接体是两个电池间的电连接,它的一端和阳极相连,另一端和阴极相连。

理想的连接体材料是惰性和没有气体渗透的导电材料,它同时需要经受住空气侧的氧化和燃料气侧的还原,第 7 章将对其进行讨论。自 1974 年以来,在 SOFC 中,镧亚铬酸盐可满足上述要求,已经用于运行温度接近  $1000^\circ\text{C}$  时的电池上。改变掺杂,可使这种材料和 YSZ 有几乎相同的热膨胀系数。通常摩尔分数为 20% 的锶掺杂可使热膨胀系数达到  $11\times 10^{-6}/\text{K}$ 。对于  $700\sim 850^\circ\text{C}$  的低温运行系统,可以使用以铁酸盐为主要成分的不锈钢金属合金。其他铬基合金的使用也在试验中<sup>[24]</sup>。

西屋公司主要使用镁掺杂的镧亚铬酸盐生产管式单电池和电池堆连接体<sup>[11]</sup>。这种材料最初用电化学气相沉积工艺沉积在镧亚锰酸盐的管子上形成带状连接体,现在则用等离子喷涂法沉积。这使它和相邻电池的阳极接触,串联成电池堆,第 8 章中将进一步讨论。这种材料有很好的性能,在氢气为燃料的单

电池中的寿命已高达 70 000h。

镧亚铬酸盐并不是完全惰性的。如图 1.7<sup>[25]</sup> 中所示,这种材料在氢气中会膨胀。特别是锶掺杂材料在长度方向上膨胀了 0.3%,足以引起 100mm×100mm 电解质片严重变形和破裂。大尺寸平板式电池堆是由较厚的连接体金属板构成,所以会出现一些问题。

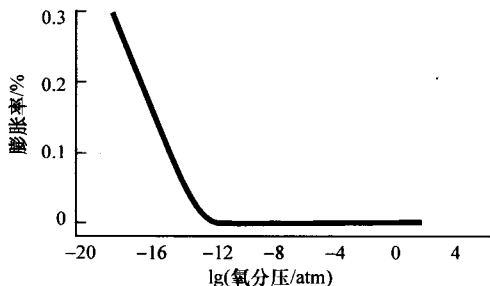


图 1.7  $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.20}\text{CrO}_3$  在氢气中的膨胀<sup>[25]</sup>

这种大尺寸的镧亚铬酸盐连接体通常用于干粉工艺生产。将镧、锶、铬的硝酸盐混合,然后在高温下与氨基乙酸反应,可得到较好的合成粉末<sup>[26]</sup>。反应后的混合物形成细小的粉末,这些粉末容易形成致密的连接体或挤压成管状结构连接体<sup>[27]</sup>。例如,氧化钙掺杂镧亚铬酸盐和 YSZ 共挤压形成电解质管,在长度方向上有带状连接体。然后共烧结形成致密的合成体。

这种连接体的主要问题是很难烧结到完全致密。镧亚铬酸盐粉末不容易烧结,尤其在氧化气氛下。锶掺杂材料在烧结收缩的过程中需要低的氧分压才能致密,例如在 1720℃ 时需要  $10^{-12}\text{bar}$ <sup>①</sup>。氧化钙掺杂的材料要好些,在空气中 1600℃ 下便可烧结致密。在这种情况下,特别是在铬不足时,该过程会出现液相,促进颗粒聚合。这样就会产生液相向周围多孔材料渗透的有害现象。这与 Minh 在共烧的单层轧膜复合片时发现的现象一样<sup>[28]</sup>。

为了避免这些问题,Sulzer 公司已经在小型家居 SOFC 热电装置中使用金属连接体<sup>[29]</sup>。奥地利的 Plansee 公司制造出了扩散性强的合金,这种合金主要是铬,还有 5%(质量分数)的铁和 1%(质量分数)的氧化钇。它的膨胀系数和 YSZ 的几乎相同,而且强度和韧性优于镧亚铬酸盐。但是它需要通过喷涂保护层防止铬迁移,而且目前价格太高。

另外,可以采用与铅酸电池相似的结构,从电极引出连接线在外部连接。Adelan 在微管结构中采用了这种方法。很显然,这种方法在电池的设计和在电池堆的装配中是极其重要的。

① bar 为非法定单位,  $1\text{bar}=10^5\text{Pa}$ ,下同。

## 1.8 电池和电池堆的设计

SOFC 是一个如图 1.1 所描述的由 5 个组元构成的简单的装置。过去 30 年中,技术人员在电池的设计方面伤透了脑筋。所谓电池设计是将单电池堆叠在一起产生大的输出功率。与热交换器的设计实践相似,输出功率与电池的面积成正比,SOFC 电池堆中装有的 YSZ 膜面积必须要尽可能的大。显而易见的两种合理解决方案是平板式和管状平行布置电池堆。由于材料的复杂性和高的热膨胀系数,电池堆设计中通常也会出现诸如热交换器的连接、破裂和泄漏这样的问题。当然高的运行温度使得这些困难变得比热交换器的设计困难更大。低韧性的陶瓷组元和单电池间的电连接会引起一些其他困难。

平板式电池有以下优点:容易通过丝网印刷制备电极,通过狭窄的路径可将电池叠成堆得到较高的功率密度,通过连接体的电流路径短。如果  $p$  是电解质片的功率密度,单位是  $\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $g$  是两块平板电解质片之间的距离,单位是  $\text{cm}$ ,那么电池堆的体积功率密度为  $p/g$ ,单位是  $\text{kW}/\text{L}$ ;如 Sulzer 公司典型的平板式电池堆的体积功率密度为  $1\text{kW}/\text{L}$ ,电解质片功率密度为  $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ <sup>[29]</sup>。在方阵列管式电池堆中,功率密度取决于电池的直径  $D$  和电池间的距离  $g$ ,体积功率密度为

$\pi D p / (D + g)^2$ , 西屋公司设计的电池堆,直径为  $2\text{cm}$ ,管间距离为  $0.2\text{cm}$ ,电池堆的功率密度是  $0.6\text{kW}/\text{L}$ 。由于管径相对较大,管状电池的功率密度要比平板式电池堆的功率密度低。显然,管径和管间距越小,电池的功率密度越高。如图 1.8 所示, $0.15\text{cm}$  管径的微管电解质, $0.1\text{cm}$  管间距的电池的功率密度是西屋电池的 6 倍。所有这些数据不包括保温和其他辅助部件的体积。

平板式设计的优点将在第 8 章中讨论,由于这些已知的优点,通用电气动力系统(General Electric Power Systems)公司[前霍尼韦尔(Honeywell)公司]、McDermott 技术公司/SOFC 公司、陶瓷燃料电池(Ceramic Fuel Cell)有限公司、Delphi/Battelle 公司和 Sulzer 公司等多家公司目前正在研发平板式 SOFC 电池堆。然而 SOFC 的开发面临着加热和密封两大难题。由于 YSZ 易碎和热膨胀系数高,平板式电池堆必须缓慢加热,如果将平板式电池堆加热到  $800^\circ\text{C}$  运行温度的速度太快,电池就可能破裂,从而导致电池堆的损坏。任何大尺寸的 YSZ 结构都会出现诸如在陶瓷上形成热梯度这样的问题。西屋公司大尺寸管状电池堆需要长达几

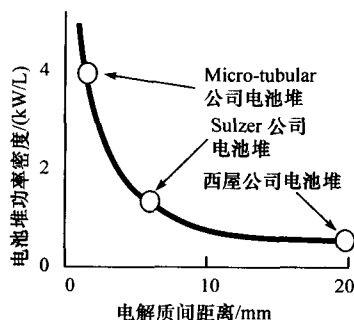


图 1.8 不同几何尺寸电池堆的功率密度

个小时的缓慢加热。因而使用小尺寸平板或管式电池对于防止热冲击是非常重要的。然而这种尺寸的降低会给大量小电池的装配增加难度。

大尺寸平板式电池表现出的其他两个问题也值得关注。第一个问题是面积大的电池片加工困难,目前能加工出的电池片的最大尺寸是  $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ , 远远小于用聚合物膜可以加工出的尺寸。第二个是平板式电池边缘的封接问题,这个问题可以通过金属或玻璃封接来解决,但电解质膜尺寸的公差要求在  $10\mu\text{m}$  左右,这就增大了成本。Sulzer 公司为了避免这一问题,使用一种周围不需要封接的盘式结构。当然,大尺寸的陶瓷结构刚性的联结在一起也将加剧热冲击,由于这一原因,独石结构设计到目前还没有取得突破。

西屋的管式设计非常具有独创性,由于管式结构强度高的固有特点,可以加工  $1.5 \sim 2\text{m}$  长的单电池。用 1152 个这种单电池可制造出  $100\text{kW}$  的发电机,此外通过将空气供气管嵌入到电池管内就可以解决密封问题;虽然西屋设计的管式电池体积大而且成本高,但它展示的几个重要特性的确为 SOFC 技术带来信心:

- (1) 长时间运行后,电池性能没有明显的衰减;
- (2) 效率高达 50%;
- (3) 甲烷经过除硫和预重整可用作电池燃料;
- (4) SOFC 的尾气可以驱动燃气轮机;
- (5) 低排放。

为了研究复杂结构电池堆的性能,已经开发出多种燃料电池的数学模型,这一部分内容将在第 11 章讨论。最基础的模型是基于反应的扩散方程,假定在恒温的状态下,计算出沿着管或平板电解质的反应物、生成物和电动势的梯度<sup>[30]</sup>。如果管状或平板电池尾端不封闭,在通常的运行条件下,反应将会非常剧烈。与氧离子在电解质内转移一样,也可以计算出沿着 SOFC 的化学梯度<sup>[31]</sup>。另一个重要的模型就是在电池堆上计算出温度和电流的分布<sup>[32]</sup>。已经开发出了多种不同几何形状(包括平板和管状电池)的电池堆模型。

## 1.9 SOFC 发电系统

电池堆的体积通常占燃料电池系统体积的 25%, 剩余部分是辅助装置(balance of plant, BOP), 它们包括保温、管道、泵、热交换器、热能利用设备、燃料处理器、控制系统、启动加热器和电力调节装置,这一部分内容将在第 13 章中讨论。辅助装置也是系统的主要部分,尽管这一点仍有争论,但应该得到广泛的关注。西屋公司最初设计的  $100\text{kW}$  热电联供装置的一个主要问题是它的底座达  $16\text{m}^2$ , 质量达  $9.3\text{t}$ <sup>[33]</sup>, 使得它无法与标准的柴油机热电联供装置竞争。

最初,设计 SOFC 电池堆的目的是为了与大型发电装置竞争,如中心电站、轮船和火车,特别是使用煤气或重质燃料的发电装置。近 10 年来,小型的、移动式、家庭和辅助电源系统,特别是使用天然气、丙烷和生物质气的燃料电池已经成为现实。这种开发的典型实例有 Sulzer 公司<sup>[29]</sup>、Adelan 公司、德尔福(Delphi)公司、通用电气(GE)公司和西门子西屋公司的燃料电池。

图 1.9 是典型的小型 SOFC 电池系统示意图。移动式电源的输出电功率是从用于通讯的 100W 到用于一个家庭或为交通工具提供空调和辅助电源的 5kW。对于这些装置而言,电效率不是主要的性能指标,所以热的输出并不重要。

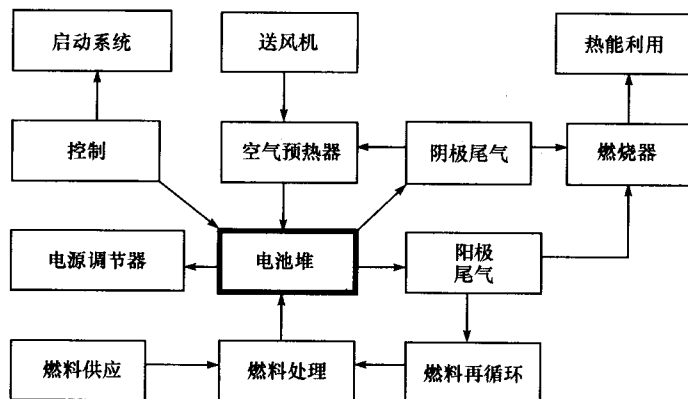


图 1.9 SOFC 电池堆辅助装置的流程图

风机是系统的主要运动部件,如果供给的燃料气没有压力则需要加装燃料气泵。除阀门外,其他所有部件都处于固定不动的状态,这使得系统的维护成本非常低,可靠运行可达数万小时。与内燃机相比,在小的系统中,可靠性是关键的因素。以运动部件为主的内燃机则需要更换机油、火花塞和重新镗缸,因此维护成本高。对于 50kW 以下的电源,使用内燃机通常并不经济,而 SOFC 则有很好的市场前景。

### 1.10 燃料因素

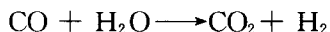
SOFC 的最大优势之一是它使用的燃料范围比较广,这一部分内容将在第 12 章中讨论。在镍阳极上反应最快的燃料是氢气。根据催化剂组成,其他燃料也能在阳极上直接反应。例如一氧化碳能在 Ni/YSZ 上反应,但是过电压极化比氢气高<sup>[35]</sup>。虽然甲烷能在阳极上反应,但它需要二氧化铈或其他催化剂为直接氧化提供合适的场所<sup>[36]</sup>。

燃料也可以在镍阳极重整,当按 3:1 的体积比在烃燃料中加入水蒸气时,就

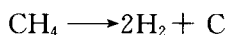
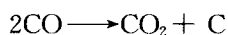
会发生重整,甲烷的反应如下



这一反应释放出的氢气和一氧化碳能够分别与来自电解质的氧离子反应,通常一氧化碳的转换非常缓慢,所以转移反应也在阳极发生,产生更多的氢气:



如果同时给入水蒸气,SOFC 就可以直接采用碳氢化合物作燃料,这在 20 世纪 60 年代已经得到验证<sup>[37]</sup>。从阳极尾气气流中能获得有用的水蒸气。直接用烃为燃料的主要问题是阳极积炭,积炭将阻碍和污染阳极。在镍上发生两个有害的反应:



对反应进行程序控温可以详细研究积炭,根据氧化反应所需的不同温度,在镍上出现 3 种不同的物质<sup>[38]</sup>。当电流流过电池时开始积炭,大多数稳定的积炭在温度低于 1100K 时很难除去。

燃料的杂质是引起燃料电池故障损坏的主要原因。硫是最常见的杂质,船舶柴油燃料中允许的硫含量高达 1%,SOFC 在这样高的硫含量下则不能运行。通常在天然气中加入硫化物作为气味剂以便于检漏。加入气味剂的天然气的含硫量大约为 10ppm,这样低的硫含量也会损坏 SOFC 的镍阳极。硫含量高达 100ppm 时,运行约 1h 就会使电池损坏。解决这个问题有两种方法:一种是在燃料处理单元中加入硫吸附剂;另一种是采用受硫影响小的阳极金属材料。值得庆幸的是由于环保的要求现在汽油和柴油中硫的含量已减少,最好规格的汽油和柴油的硫含量已经降到不足 10ppm。

另一个困难是用于其他领域的常规燃料中通常含有一定量添加剂。例如,常规汽油中含有 100 多种不同的物质,有的作为润滑剂,有的作为表面活性剂。此外,因为汽油的等级是由辛烷值而不是由组成决定的,所以混合物随着时间和地点的不同而改变。经过尝试,SOFC 不能直接使用这种汽油运行。目前研究的目标就是找到同时可用于 SOFC 和车辆发动机的燃料<sup>[39,40]</sup>。

## 1.11 与热机竞争及结合

SOFC 要成功地商业推广,就必须与热机竞争。热机目前主要是用碳氢化合物燃烧发电。这种发动机通过燃料燃烧加热一定量气体来运转,随着热气在活塞和涡轮装置内膨胀驱动发电机。与燃料电池相比,这种热机的发电效率低,污染严重;但一个多世纪的发展、优化和规模生产使得这种发电方式比较经济。在 1892 年,Ostwald 提出了 20 世纪将是电化学燃烧的世纪这一经典的错误论点。与传统

发电机相比,燃料电池的制造成本更高,传统的发电机制造成本已不到 50 美元/kW。SOFC 的优势在于高效、模块化、易选址和低排放,但是若 10 000 美元/kW 的制造成本则使其没有任何实用意义。第 13 章将对此进行更加详细的讨论。

20 世纪 80 年代,曾设想 SOFC 电池堆可以与其他动力系统包括大型中心电站和小的热电联供装置进行商业竞争<sup>[41]</sup>。虽然美国、日本和欧洲一些国家的政府为 SOFC 的研发投入了大量资金,但是由于制造成本仍然很高,这些设想至今没有成为现实。据估计,随着使用粉体<sup>[42]</sup>技术大规模生产燃料电池,它的成本可降至 400 美元/kW。这一成本可与现在的大型电站竞争。

在将来,SOFC 最有前景的应用之一是第 3 章所描述的 SOFC 和燃气涡轮机的组合。图 1.10 给出了它的流程图。在燃气轮机系统中,SOFC 电池堆形成了一个燃烧器单元。压缩空气和燃料同时进入到 SOFC 电池堆中,从而产生电能。50%的燃料被转化成电能,然后 SOFC 给燃气轮机提供压缩的高温气体,涡轮机可以提供 35%的效率。整个系统的电转化率可以接近 75%;增加一个蒸汽轮机,这一数值还可以进一步提高<sup>[43]</sup>。

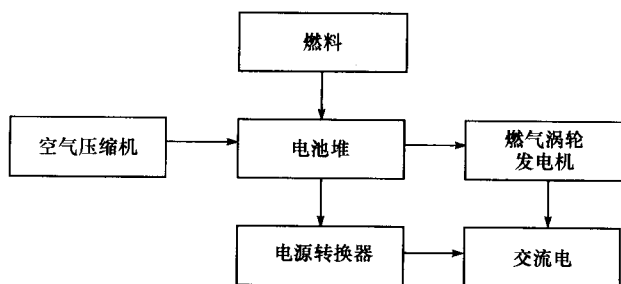


图 1.10 SOFC 和燃气轮机发动机的组合

1995 年西屋公司对上述构想进行了理论研究,2001~2002 年该公司在 200kW 量级的混合系统对这一构想进行了实验。SOFC 电池堆在 3.5kgf<sup>①</sup> 绝压的压力舱中运行。SOFC 电池堆产生的高温尾气用来驱动一台 50kW 的微型涡轮机。第一台用来验证这种构思的原型机测得的总效率是 57%,在已有的燃料转化成电的装置中,效率是最高的。进一步开发后,大的混合系统的效率可以达到 75%。

## 1.12 应用领域和聚合物电解质燃料电池的关系

如第 13 章中所讨论的,SOFC 有多种可能的应用。在城市的医院、旅馆和

<sup>①</sup> kgf 为非法定单位,1kgf=9.806 65N,下同。

运动场这样的场所需要洁净和无噪声的分布发电装置。通常,200kW 的柴油机或者气体涡轮机可满足这些需求,其热量用来为大楼提供热水或水蒸气。另一些基于磷酸盐、熔融碳酸盐和固体聚合物电解质的燃料电池被用来填补这些空缺。但现在热电装置成本更低,如果不强制提出低污染排放,人们不会使用燃料电池发电装置。

另一个广泛研究的是与煤气化联合的 SOFC。大的电站中,SOFC 适合与煤的气化装置联合,并且可以得到比其他燃料电池系统更高的转化效率,但是建造这种装置所需要的投资非常大。

近年来开发的一些小型 SOFC 装置已经能与为实现零排放电力汽车市场的聚合物电解质燃料电池(PEFC)相竞争。车用 PEFC 的功率通常是 30kW,以纯氢为燃料,需要大量的铂,比一般的内燃机成本更高。如果通过热重整甲醇或汽油得到纯氢,那么 PEFC 的快速启动和冷启动产生动力的优势将丧失殆尽,从而减缓了这种系统的应用。SOFC 可以应用到汽车中,不是代替发动机而是作为辅助电源来补充或代替现有的蓄电池,一般功率为 1~5kW,主要用来驱动空调。SOFC 这种应用的优点如下:

- (1) 可以使用与内燃机相同的烃燃料(如汽油、柴油);
- (2) 可以提供有用的热能;
- (3) 发动机停机状态下可以运行;
- (4) 比现有的发电系统的效率高得多;
- (5) 低排放。

相似的构想还可以应用于卡车驾驶室取暖。

正在考虑用这种较小轻便的 SOFC 发电装置来替代蓄电池,这种装置提供的功率范围是 20W 到 10kW,并且能够使用从天然气到丙烷、甲醇和异辛烷等范围较广的燃料。小型电池还可以避免热冲击,因而启动快<sup>[45]</sup>。这些装置还可以应用于使用管道气的家居热电联供。如果每个家庭都安装 SOFC,将能使家居二氧化碳排放量削减 50%。

### 1.13 SOFC 的相关出版物

Minh 和 Takahashi 的专著出版几年来,已经开展了大量 SOFC 的研发,SOFC 技术得到了快速发展<sup>[46]</sup>。本书所收入的研究资料,将有助于学科的统一和进一步的突破。

每年都有几本包含 SOFC 内容的会议论文集出版,但这些论文集趋向收录特定时间内单独的研究论文,而不是完整 SOFC 技术纲要,其中包括 Singhal 等人编辑的电化学协会学报的 SOFC 专辑<sup>[47~54]</sup>,以及欧洲 SOFC 论坛的学报<sup>[55~59]</sup>。



我们相信本书的出版将为那些致力于使 SOFC 在不久的将来商业化的研究者提供详细的最新资料。

### 参 考 文 献

- [1] W. Nernst, *Z. Elektrochem.*, **6** (1899) 41.
- [2] W. Nernst, *DRP* 104872, 1897.
- [3] W. Nernst, *US Patent* 685 730, 1899.
- [4] K. Mendelssohn, *The World of Walther Nernst, the Rise and Fall of German Science, 1864–1941*, Macmillan, London, 1973.
- [5] E. Baur and H. Preis, *Z. Elektrochem.*, **43** (1937) 727.
- [6] H. Peters and H. H. Mobius, *Z. Physik. Chem.*, **209** (1958) 298.
- [7] A. H. Heuer and L. W. Hobbs (eds), *Science and Technology of Zirconia*, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981; see also *Science and Technology of Zirconia*, vols II–V, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984–1993.
- [8] D. H. Archer, L. Elikan and R. L. Zahradnik, in *Hydrocarbon Fuel Cell Technologies*, ed. B. S. Baker, Academic Press, New York, 1965. p. 51.
- [9] A. O. Isenberg, *Solid State Ionics*, **3** (1981) 431.
- [10] U. B. Pal and S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 2937–2941.
- [11] U. B. Pal and S. C. Singhal, *High Temperature Science*, **27** (1990) 251.
- [12] C. Bagger, Improved production methods for YSZ electrolyte and Ni-YSZ Anode for SOFC, in *1992 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Tucson, AZ, 1992.
- [13] K. Kendall, *Powder Technology*, **58** (1989) 151–161.
- [14] M. Prica, K. Kendall and S. A. Markland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 541–548.
- [15] M. Cassidy, K. Kendall and G. Lindsay, in *Proceedings of the 2nd European SOFC Forum*, ed. B. Thorstensen, Switzerland, 1996, pp. 667–676.
- [16] N. Q. Minh and C. R. Horne, in *Proceedings of the 14th Risø International Symposium on Materials Science, High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Iron and Mixed Conductors*, eds. F. W. Poulsen, J. J. Benzen, T. Jacobsen, E. Skou and M. J. L. Ostergard, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1993, p. 337.
- [17] K. Kendall, Revolution in ceramic processing, in *3rd European Symposium on Engineering Ceramics*, ed. F. L. Riley, Elsevier Applied Science, London, 1989, pp. 97–107.
- [18] K. Kendall, in *International Forum on Fine Ceramics*, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya, 1992, pp. 143–148.
- [19] C. Finnerty, T. Alston, R. M. Ormerod and K. Kendall, in *Portable Fuel Cells*, ed. F. N. Buchi, Oberrohrdorf, Switzerland, 1999, pp. 27–34.
- [20] S. Park, J. M. Vohs and R. T. Gorte, *Nature*, **404** (2000) 265–267.
- [21] M. Cassidy, C. Bagger, N. Brandon and M. Day, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 637–646.

- [22] N. Q. Minh, in *Proceedings of the 37th Sagamore Army Materials Research Conference*, ed. D. J. Viechnicki, Army Materials Technology Lab, Watertown, MA, 1990, p. 213.
- [23] K. Kendall, E. Wright and A. Golds, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, pp. 229–233.
- [24] W. J. Quadackers, H. Greiner and W. Kock, in *Proceedings of the 1st European SOFC Forum*, ed. U. Bossel, Switzerland, 1994, p. 525.
- [25] S. Srilomsak, D. P. Schilling and H. U. Anderson, in *Solid Oxide Fuel Cells I*, ed. S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV89-11, 1989, p. 129.
- [26] L. A. Chick, J. L. Bates, L. R. Pederson and H. E. Kissinger, in *Solid Oxide Fuel Cells I*, ed. S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV89-11, 1989, pp. 170–179.
- [27] K. Kendall and M. Prica, in *Proceedings of the 1st European SOFC Forum*, ed. U. Bossel, Switzerland, 1994, pp. 163–170.
- [28] N. Q. Minh, T. R. Armstrong, J. R. Esopa, J. V. Guiheen, C. R. Horne and J. J. van Ackeren, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, eds. S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993, pp. 801–808.
- [29] W. Glatz, M. Janousek, E. Batawi and K. Honegger, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 855–864.
- [30] A. C. King, R. C. Copcutt and K. Kendall, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A452** (1996) 2639–2653.
- [31] J. Billingham, A. C. King, R. C. Copcutt and K. Kendall, *SIAM J. Appl. Math.*, **60** (2000) 574–601.
- [32] S. Ahmed, C. C. McPheeters and R. Kumar, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2712.
- [33] W. L. Lundberg, *SOFC cogeneration system conceptual design*, Report No GRI 89/0162, Gas Research Institute, Chicago, IL, 1989.
- [34] G. A. Tompsett, C. M. Finnerty, K. Kendall, T. Alston and N. M. Sammes, *J. Power Sources*, **86** (2000) 376–382.
- [35] R. L. Zahradnik, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 1443.
- [36] S. J. Livermore, J. W. Cotton and R. M. Ormerod, *J. Power Sources*, **86** (2000) 411–416.
- [37] J. Weissbart and R. Ruka, *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962) 723.
- [38] R. M. Ormerod, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **122** (1999) 35.
- [39] G. J. Saunders and K. Kendall, in *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2003-07, 2003, pp. 1305–1314.
- [40] G. J. Saunders and K. Kendall, *J. Power Sources*, **106** (2002) 258–263.
- [41] P. D. Lilley, E. Erdle and F. Gross, *Market Potential of SOFC*, Report No EUR 12249 EN, CEC, Luxembourg, 1989.
- [42] J. Cotton, *DTI cost study of SOFCs*, ETSU Report, 1997.
- [43] A. L. Dicks, R. J. Carpenter, E. Erdle, D. F. Lander, P. D. Lilley, A. G. Melman

- and N. Woudstra, *SOFC systems study*, Vol. I, eds A. G. Melman and N. Woudstra, Report No EUR 13103 EN, CEC, Luxembourg, 1991.
- [44] S. E. Veyo and W. L. Lundberg, in *Proceedings of the 2nd European SOFC Forum*, ed. B. Thorstensen, Switzerland, 1996, pp. 69–78.
- [45] M. Prica, T. Alston and K. Kendall, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, pp. 619–625.
- [46] N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [47] S. C. Singhal (ed.), *Solid Oxide Fuel Cells I*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV89-11., 1989.
- [48] F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto (eds.), *Solid Oxide Fuel Cells II*, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1991.
- [49] S. C. Singhal and H. Iwahara (eds.), *Solid Oxide Fuel Cells III*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993.
- [50] M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal (eds.), *Solid Oxide Fuel Cells IV*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995.
- [51] U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert (eds.), *Solid Oxide Fuel Cells V*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997.
- [52] S. C. Singhal and M. Dokiya (eds.), *Solid Oxide Fuel Cells VI*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999.
- [53] H. Yokokawa and S. C. Singhal (eds.), *Solid Oxide Fuel Cells VII*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001.
- [54] S. C. Singhal and M. Dokiya (eds.), *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2003-07, 2003.
- [55] U. Bossel (ed.), *Proceedings of the First European SOFC Forum*, Oberrohrdorf, Switzerland, 1994.
- [56] B. Thorstensen (ed.), *Proceedings of the Second European SOFC Forum*, Oberrohrdorf, Switzerland, 1996.
- [57] P. Stevens (ed.), *Proceedings of the Third European SOFC Forum*, Oberrohrdorf, Switzerland, 1998.
- [58] A. J. McEvoy (ed.), *Proceedings of the Fourth European SOFC Forum*, Oberrohrdorf, Switzerland, 2000.
- [59] J. P. P. Huijman (ed.), *Proceedings of the Fifth European SOFC Forum*, Oberrohrdorf, Switzerland, 2002.

## 第 2 章 燃料电池历史

Hans-Heinrich Möbius

### 2.1 固体电解质燃气电池的起源

早在 1800 年, Davy 就对水和水溶液的电解做了许多研究。实验采用多步浓缩碱性氢氧化物溶液进行熔融电解, 并且在 1807 年发现了碱金属<sup>[1]</sup>。Davy 发现这种干燥的碱性化合物固体本身不导电, 但是加入少量的水后就能够导电。在法拉第(Faraday)看来, 导电液体在凝固过程中逐渐失去导电性的现象非同寻常<sup>[2]</sup>。在后来的研究中, Faraday 引入了电化学这一基本术语, 并且根据电解质的许多研究成果, 于 1834 年将导电物质划分成第一和第二两类导体: 金属和电解质<sup>[3]</sup>, 现在人们已经清楚第一类属于电子导电, 第二类属于离子导电。

Faraday 当时还面临如何将硫化银分类的问题, 因为硫化银在高温下呈现出与金属相似的导电性能, 但与金属不同的是, 它在冷却过程中逐渐失去了导电性<sup>[2]</sup>。Hittorf(1851)对这种特性的研究作出了突出的贡献, 并且证明了  $\text{Ag}_2\text{S}$  通过电解可以分解<sup>[4]</sup>。电流通过固体产生相反的电压(通过化学沉淀产生极性)被认为是固体电子导电的一种特性<sup>[4,5]</sup>。据此, 人们发现了越来越多的第二类固体导体(离子导电)。

早在 1774 年, Cavendish<sup>[6]</sup>发现玻璃加热时其导电性能会提高。Beetz<sup>[7]</sup>和 Buff<sup>[8]</sup>1854 年发现了电解质也具有这种特性。Buff 用银、锌汞齐、多种固体金属、碳和二氧化锰作电极, 用玻璃代替液态电解质, 进行了无水电池和蓄电池组的实验, 并且研究了相关的电压与极化。

在 Gaugain<sup>[9]</sup>和 Bequerel<sup>[10]</sup>发表了玻璃和陶瓷上的金属触点间热电现象实验的论文后, Buff<sup>[8]</sup>重复了这个实验, 发现触点在火焰中氧化区或还原区位置的不同, 得到的实验结果差异很大, 并将电压解释为由热电势和以前观察到的火焰中裸露铂丝间的电压的混合<sup>[11]</sup>。Gaugain 用两个玻璃管、铂丝、空气和酒精蒸气组成的实验装置进行非常详细的研究<sup>[12]</sup>, 并研究了当金属电极或供应的气体变化时产生的电流和电极极化。他同时注意到当不同的气体与氧气混合超过一定比例时, 电压会有很大改变(现在认为突变发生在化学计量点上)。与铁/空气电池的相关的实验现象使他更确信氧气在电极反应中起着决定性作用。虽然受到测量仪器精度的限制, 很难测出微小的电压变化, 但是 Gaugain 最终发现了一种具有所有含水电池特性的新型无水电源, 并在 1853 年发明了固体电解质燃气原电池。

19 世纪末,人们开始使用固体电解质这个术语,并且掌握了这些材料的许多性能。Wiedemann(1893~1898)编的 *The Science of Electricity* 中就包含了“固体盐类的导电性”和“电动势的决定因素——两种金属和固体电解质”以及“固体电解质的电解”这三个章节<sup>[13]</sup>。然而,在 Ostwald 普通化学的教科书中,却没有提到固体电解质<sup>[14]</sup>。

随着电照明装置的发展,科学界开始对固体离子导体产生了兴趣。早在 1880 年就出现的炭丝灯并不能和当时的燃气白炽灯竞争。在 1897 年,Nernst 申请的专利指出<sup>[15]</sup>,细的棒状固体电解质通过辅助加热可以导电,通电时持续发光。最初,Nernst 只把“石灰、氧化镁和类似的物质”作为备选导体。后来,燃气灯的经验给他带来了灵感,他发现“纯氧化物的电导率随温度的升高增加缓慢,并且保持在较低的水平,然而,混合物却具有很高的电导率,这种结果和已知的液体电解液性质完全一致”。他还指出纯水和纯盐的电导率非常低<sup>[16]</sup>,但盐溶液的电导率却很高。在一个短时期内,发现了许多混合氧化物在高温下都具有很高的电导率,包括最优组分 85% 的氧化锆和 15% 的氧化钇<sup>[17]</sup>,也就是通常所称的 Nernst 量<sup>[18,19]</sup>。受 Nernst 的启发,Reynolds 于 1902 年发表的论文中介绍<sup>[20]</sup>,通过测量在 800~1400℃ 温度间,氧化锆中掺入 La、Ce、Nd、Sm、Ho、Er、Yb、Y、Sc、Mg、Ca、Th 和 U 等的氧化物所形成的二元和三元体系的电导率,研究了组成、浓度、温度变化趋势(滞后)和其他一些现象的影响,从而大大扩展了这一领域。

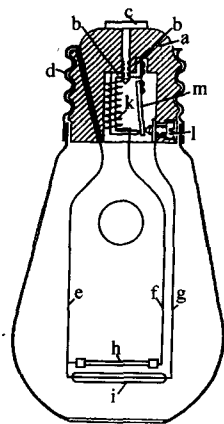


图 2.1 Nernst 灯的构造  
(引自德国专利 DRP114241,  
1899 年 4 月 9 日申请)

图 2.1 是 Nernst 灯多种结构中的一种<sup>[21]</sup>。接通开关后,电压就会施加于 Nernst 灯丝 h 的两端和与之并联的加热电阻 i 上。这两种元件都装在一个充满空气的玻璃罩中。经过充分的预热,电流开始流过 Nernst 灯丝 h 和电磁铁 b 的线圈 k。当达到一定的电流强度时,磁铁会通过断开 m 和 l 之间的触点来关闭加热系统,这时电流全部流过 Nernst 灯丝,使灯丝发光。

与炭丝灯相比,Nernst 灯的发光效率提高了将近 80%,然而仍然存在很多其他问题。首先很难实现与灯的可靠连接,铂丝引线和加热器使灯的造价很高,需要串联电阻防止灯丝熔化,此外从打开开关到灯亮需要等待半分钟。由于它的缺点,几年后,随着钨丝灯的出现人们不再对 Nernst 灯感兴趣。钨丝灯结构简单,并且由于灯丝温度的升高其发光效率也有了很大提高。

与金属导体相似,Nernst 氧化锆灯丝在通过直流电时不出现分解。然而 Nernst 深信他的灯丝是离子导体,并且他假定在氧化钇稳定氧化锆(YSZ)中,氧

化钇提供了必须的电荷载体<sup>[16]</sup>。他观察到了氧迁移的迹象,但是他仍然认为金属阳离子通过直流电沉积,然后氧化并扩散后回到灯丝。

1943年,Wagner<sup>[22]</sup>发现了混合氧化物固溶体中阴离子亚晶格存在着空位,并解释了Nernst灯丝的导电机理。我们现在清楚Nernst灯丝是氧离子导体,铂触点作为空气电极。由此可知,Nernst灯是最早商业化的固体电解质燃气电池。

## 2.2 从固体电解质燃气电池到 SOFC 的发展

1882年Helmholtz解释了热力学与电化学间的关系,这大大推动了电化学的发展<sup>[23]</sup>。1894年,Ostwald用实验证明了煤为燃料的原电池发电比蒸气机发电效率更高<sup>[24]</sup>。

1905年,Haber和他的合作者用实验证明了测量的固体电解质燃气原电池的电压和热力学计算值是一致的。他们在330~570℃之间用玻璃作为电解质,800~1100℃之间用陶瓷作为电解质,部分采用铂丝和部分采用金丝作为电池电极材料,最初用于C、CO、CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的电池<sup>[25]</sup>,后来用于氢氧电池和氢氧浓差电池<sup>[26,27]</sup>。他也观察到了一些典型现象,例如电压取决于气体流量、零点的偏移(不对称电压)、低温下稳定电压的建立非常缓慢。在公开发表这一成果的同时,Haber申请了第一个固体电解质燃料电池的专利(图2.2)<sup>[28]</sup>。为了补偿因为电流引起的离子迁移造成的玻璃电解质的组成变化,他提出了一旦出现波动可以及时更换电极腔内的气体。

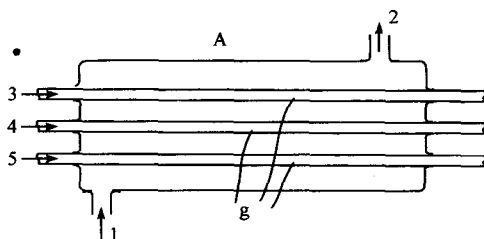


图 2.2 第一个固体电解质燃料电池示意图(Haber,1905)

气体从1穿过气室A到2(440℃),气室A内有玻璃管g,玻璃管两侧都涂敷了薄层贵金属,内部用空气清扫

1916年Treadwell在1000℃时用石英和陶瓷作为固体电解质并用银/氧电极作为参比系统研究了金属氧化物的分解平衡<sup>[29]</sup>。通过这些研究,Baur和Treadwell申请了以金属氧化物为电极,多孔陶瓷中的熔融盐为电解质的燃料电池专利<sup>[30]</sup>。在大量的用不同形式的液体电解质的实验失败之后,1937年Baur提出燃料电池必须全部采用固体材料<sup>[31]</sup>。但是,直到20世纪50年代Baur<sup>[18,32,33]</sup>和其他一

些科学家为了寻找合适的固体电解质,研究了玻璃、瓷器、黏土和多种混合氧化物,但都没有成功。

固体材料研究取得的进展使固体电解质燃料电池的发展跨越了实验阶段。这些进展包括 X 射线结构分析, Tubandt (第一个发现阴离子单极子传导) 从迁移数测量中首先认识到固体中的离子传导, Frenkel、Schottky、Wagner 和 Jost 等提出了固体中的不规则理论, 并通过同位素法对固体中扩散过程进行了研究。

从研究盐和氧化物中组分微过量产生的效应开始, Schottky 在 1935 年研究<sup>[34]</sup>了固体电解质燃料电池中存在的问题, 并提出应该由 Siemens & Halske 公司申请综合性的专利<sup>[35]</sup>(图 2.3)。他指出了固体电解质优于液体电解质, 例如厚度可以更薄, 不易受双极性和中性扩散过程的影响, 固体中很小的绝对浓度就可产生化学势差。此外, 他认为多孔金属电极和电子半导体可以形成中间体或者主要电极(需要形成非连续掺有电解质的混合晶体材料), 他还研究了电极腔内连续供应的循环过程, 温度的自调节, 并通过改变气体供应重复了电池极性瞬时的化学变化。就电解质而言, Schottky 提出除了氧化物外, 卤化物、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐的电导率都应该在  $0.3\text{S/cm}$  左右。与生成氯化氢相比, 煤燃烧的电化学开发似乎不可行。

1937 年 Baur 和 Preis 首先将氧化锆陶瓷应用于燃料电池中<sup>[18]</sup>。他们在使用的管状 Degussa 坩埚 ( $16\text{mm} \times 12\text{mm} \times 190\text{mm}$ ) 上写道: “Nernst 量是无法超越的, 但即使这样, 这种混合物也不令人满意, 因为离子迁移产生的电流(阳离子的迁移)大幅度地增加了电阻”。问题可能是使用的阴极材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (图 2.4) 引起的, 阴极在  $1000^\circ\text{C}$  的空气中氧化形成导电性差的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[29]</sup>。因此, “寻找一种改善的 Nernst 量或更高电导率的固体导体”的这一结论是错误的。

Baur 更倾向使用含如氧化钨和二氧化铈的陶瓷材料, 而不是 Nernst 量<sup>[18, 32, 33]</sup>, 其他研究者也反复研究使用这些物质。但是, 在氧化和还原条件下, 铈、钙、锌的钨酸盐陶瓷中<sup>[36]</sup>具有很高的电子电导, 因此不适合在燃料电池中使用。

当 Wagner 清楚了 Nernst 灯丝的传导机理后, 他在 1943 年指出: “对固体电解质燃料电池来说, 阴离子导体是固体电解质的唯一选择。”从这一观点看, 有必要用伦琴射线照相法和电法(roentgerographic and electrical methods)对这种

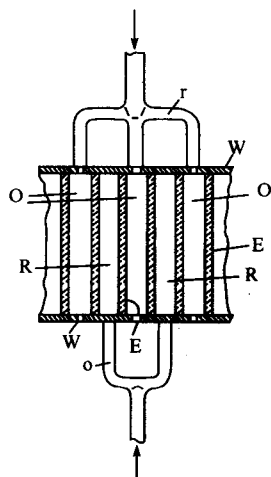


图 2.3 Siemens 和 Halske 的专利中的电解质燃料电池示意图(发明者 Schottky, 1935)  
W—电绝缘层; E—厚度在毫米量级的固体电解质片; O—氧气或空气气腔; R——氧化碳和二氧化碳的混合气体气腔; o 和 r 分别是通向 O 和 R 气室的供气管

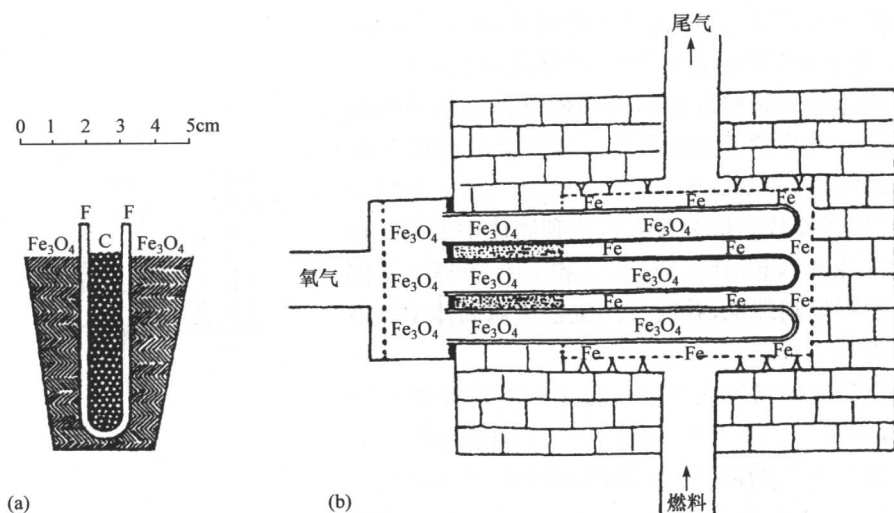


图 2.4 Baur 和 Preis(1937)燃料电池的排列

(a) 使用 Nernst 量作为固体电解质的电池(F);(b)用这种燃料电池组装电池堆的构想

Nernst 量的混合晶体体系”进行系统的研究<sup>[22]</sup>。这是 SOFC 电池堆实质性研究工作的开始。

### 2.3 最初的 SOFC 的详细研究

在 1951 年, Hund 通过 X 射线晶体学和比重瓶测量的研究, 证明了在 Nernst 量中存在氧离子空位<sup>[37]</sup>。从 1936 到 1940 年一直与 Wagner 在 Darmstadt(德国)工作的 Hauffe<sup>[38]</sup> 根据其建议, 让 Peters(1951 年在 Greifswald)继续研究点阵结构和这类 Nernst 量( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  与  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$ )混合氧化物的电导性能。Hauffe 前往柏林之后, 1953 年 Peters 在 Rostock 完成了他的论文<sup>[39]</sup>, 1954 年 Möbius 继续研究混合氧化物原电池。

在原型燃料电池[图 2.5(a)]的研究中<sup>[40]</sup>, 一开始用氧化铁、镁铁酸盐(继 Biefeld 之后)<sup>[41]</sup>以及铁和氧化铝的混合物作为电极, 后来逐渐由多孔的铂、镍和铁薄层所代替。如果这种方法取得突破, 那么很快就需要生产完全致密的高纯固体电解质片。从热的浓缩硝酸中用结晶法来提纯钽和铈的硝酸二铵盐, 通过部分沉淀氢氧化物制备纯氧化镧。根据氧化物陶瓷的经验<sup>[42]</sup>, 将混合氧化物的粉末压制成密实的片状, 直径 25mm, 厚 1~2mm。在 Tammann 碳管炉膛中的氧化铝管内, 以  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{ThO}$  为支撑体, 1920℃氧化气氛下烧结。由于禁运和核工业的发展, 很难获得  $\text{ZrO}_2$ 。在当时的研究中, 只能从 Peters 的实验剩余物中获得



$\text{ZrO}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的混合物。

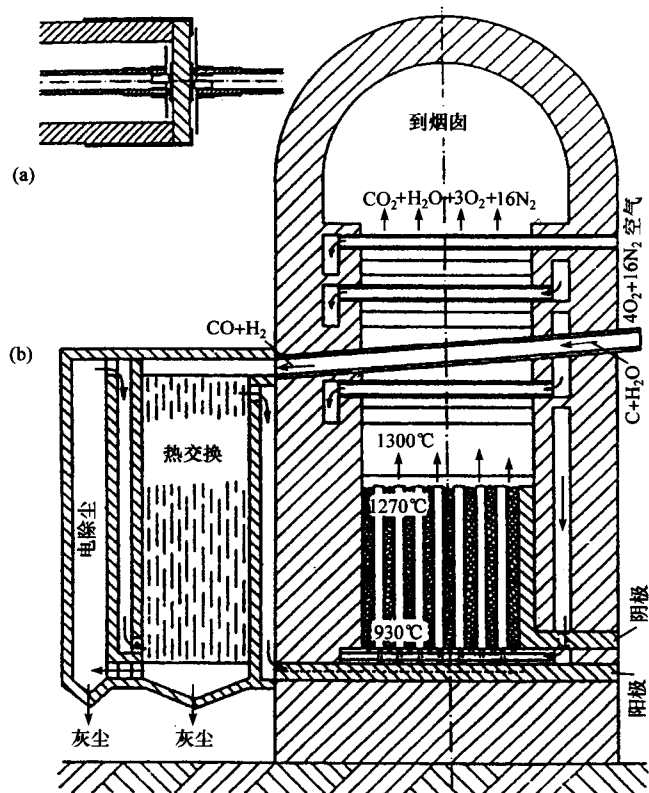


图 2.5 (a) Peters 和 Möbius 研究的固体氧化物电解质原电池截面图；  
(b) 作为计算基准的 SOFC 装置的结构

在 Rostock 集中研究  $\text{ThO}_2$  基固体电解质还有一些其他的原因。在 1948 年, Ryschkewitsch<sup>[42]</sup> 指出大规模应用  $\text{ThO}_2$  的技术还不成熟。在 19 世纪 50 年代, 对核能发展来说, 钍的需求量似乎比铀更多。而且研究含  $\text{ThO}_2$  的混合氧化物的晶体结构比  $\text{ZrO}_2$  更简单。当时的  $\text{ThO}_2$  是用来制造煤气灯的。

从 1955 年到 1957 年进行了不同组分的固体电解质电池研究, 测量了在 300~1350°C 范围内的电极电压, 并与热力学计算值进行了比较。

Schottky 指出如果电解质中的电导主要是电子电导的话, 那么固体电解质燃料电池的效率会随着负载电阻的增加而下降直至降到零<sup>[34]</sup>。因此, 必须努力从固体电解质材料中提纯和分离多价的镨离子。就 Th-La 混合氧化物而言, 只有在两侧电极都是还原气体的情况下 (在  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的浓差电池中), 仅含有 1% (摩尔分数)  $\text{LaO}_{1.5}$ , 离子迁移数就可以达到 1; 在氧/空气电池中, 即使  $\text{LaO}_{1.5}$  达到 10% (摩

尔分数), 离子迁移数仅有 0.8。在  $700\sim 840^{\circ}\text{C}$  之间,  $\text{CO}, \text{CO}_2/\text{O}_2$  的情况下, 完好的  $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  会破碎, 离子迁移数只有 0.8。采用  $\text{ZrO}_2$  固体电解质[50% (摩尔分数)  $\text{YO}_{1.5}$ ] 的氧/空气电池中, 离子迁移数会高于 0.93。

根据上述结果, 在  $\text{CO}, \text{C}, \text{Fe}/\text{FeO}, \text{CO}, \text{CO}_2$  电池中, 采用  $\text{Th}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  作为固体电解质, 研究 Boudouard 平衡, 这里只使用从  $\text{CO}$  中沉积出的活性炭; 电极中的金属铁或其氧化物产生电极的催化电势。接下来又对以  $\text{ZrO}_2$  作固体电解质的  $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}, \text{O}_2$  电池内的  $\text{CO}_2$  分解平衡进行了研究<sup>[43]</sup>。

由于实际测量和热力学计算的数据非常吻合, 这促进了 SOFC 相关产品的开发。如果给固体电解质电池提供已知浓度的气体, 就可以产生与其浓度对应的理论电池电压。反之, 也可以用测量的电池电压来计算未知的气体浓度, 电压是通过测量电池氧化和还原气氛中的两端的电位差而得到的。固体电解质电池中气体浓度决定其电势, 第一个用于热气氛分析的探针 (可以使用镍、氧化镍或者已知氧分压的气体作为参比电极), 在 1958 年取得了专利<sup>[44]</sup>。1955 年通过测量固体氧化物电池电压, 第一次计算出了提纯的氮气中的氧分压。

1957 年 Kiukkola 和 Wagner 第一次报道使用了  $\text{CaO}$  稳定的  $\text{ZrO}_2$  作为固体的电解质 (特别是  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ ) 金属/金属氧化物体系的热力学研究成果<sup>[45]</sup>。但是通过使用气体参比电极也没有测得预期的结果, 这是因为他们使用的固体电解质 (烧结温度为  $1400\sim 1450^{\circ}\text{C}$ ) 是多孔的<sup>[46]</sup>。Peters 和 Mann 采用  $\text{CO}, \text{CO}_2$  混合物参比电极, 研究了以致密的  $\text{Th}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  为固体电解质金属/金属氧化物体系中的性能<sup>[47]</sup>。

$\text{ThO}_2$  电解质的电子电导随着半导体中氧化反应引起的氧分压增加而增大, 甚至随着 (从多价阳离子中提纯得到) 纯白色混合氧化物的增加而增大。在电极电势建立时, 出现了氧在晶格中固溶的迹象。这就得出了两个结论, 一是电子电导出现在阴离子亚晶格中, 二是在带有氧离子空位的混合氧化物中, 通常空穴能以单一价的负的氧化物离子的形式存在。

Wagner 早就发现在解释混合氧化物中氧离子传导时存在着一个问题, 氧离子的半径总是比晶体里所有阳离子的半径都大<sup>[22]</sup>。随着浓缩, 电荷载体的迁移率总是决定均相机体的电导率。从空间几何考虑, 与小的阴离子迁移相比萤石晶格更有利于大的阳离子迁移 (图 2.6)<sup>[40,48]</sup>。而且, 从几何计算中很清楚地得出, 随着阳离子半径下降到一个较低极限, 阳离子迁移的可能性减小, 而阴离子迁移的可能性增加。

事实上, 在氧离子导体中, 阳离子的稳定性对于燃料电池的长期稳定性是非常重要的。对低的阳离子迁移率的理解支持了以下说法: 要获得电子传导层可以通过在具有萤石结构的混合氧化物中结合多价阳离子来实现, 在氧离子导体中通过烧结制备稳定电极<sup>[49]</sup> (与 Schottky 的说法相反, 目的是得到含有电解质材料连续

排列的混合晶体<sup>[34]</sup>。混合导体层应该为氧离子和电子的传导以及电极内的迁移反应提供理想条件。1958年在柏林德国科学院的化学分会上提出这些观点后<sup>[50]</sup>,在讨论中引起了很大质疑,认为在高温下均一固相中,所有不同阳离子可能产生统计混合。在这种和其他情况中,仍然存在很多重要的问题。例如,在600℃氧/空气电池中,可以反复观察到了相对稳定的电池电压<sup>[40]</sup>,且电压值有时远远超过热力学计算值,这些原因至今都不完全清楚。

然而,由模型电池看到前景之后,1958年人们开始考虑在SOFC中使用煤或者气体燃料发电的可能性,水蒸气和二氧化碳电解的可能性,以及从空气里分离氧的可能性<sup>[40,51]</sup>。很显然,Schottky<sup>[34]</sup>和Baur<sup>[18]</sup>已经认识到,在这些应用中,要得到高性能的SOFC,需要高的气体流量,而高的气体流量会导致电池的进气口和出气口出现340K左右的温差[图2.5(b)]<sup>[51]</sup>。根据陶瓷材料的一些经验,只有管状电池才能满足这些要求。在已经提出的电池结构中,还没有考虑用串联连接。从管状电池中引出电流,需要在电池间喷涂1m长的粉状电子导电材料。与Baur提出的结构相一样(图2.4),这个构想并不令人满意,因为现有电子电导材料的电导率太低,并且气体在通过粉末导体中压力降太大。

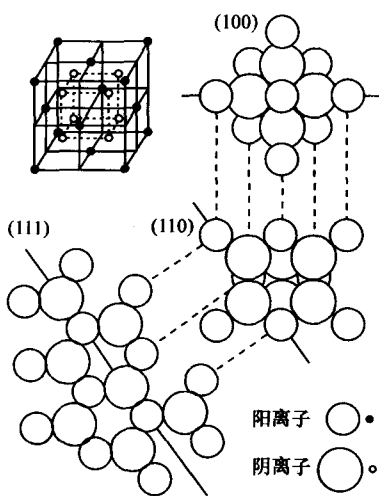


图 2.6 萤石结构球型离子模型的断面(在低限下)

这个模型可以清楚地说明与阳离子相比,阴离子很容易离开原位(1958)

## 2.4 20 世纪 60 年代的进展

Kiukkola 和 Wagner 的论文<sup>[45]</sup>在世界范围内引发了固态电化学领域的研究热潮。这些研究中,氧化锆基固体电解质很快占据了主导地位,例如 Weissbart 和 Ruka 在第一台用高原电池测量气相氧浓度的设备中就采用了  $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ <sup>[52]</sup>。1960 年之后,在很多国家有关固体电解质燃料电池的专利和论文都迅速增加,早期成果描述如下。

在美国,仅在 1961 到 1962 年的短短的一年多时间内,就有 4 家公司申请了多项有关固体氧化物燃料电池的专利,部分专利中采用串联连接结构<sup>[53~57]</sup>。1962 年 Weissbart 和 Ruka 发表了第一篇题为“一种固体电解质燃料电池”的英文论

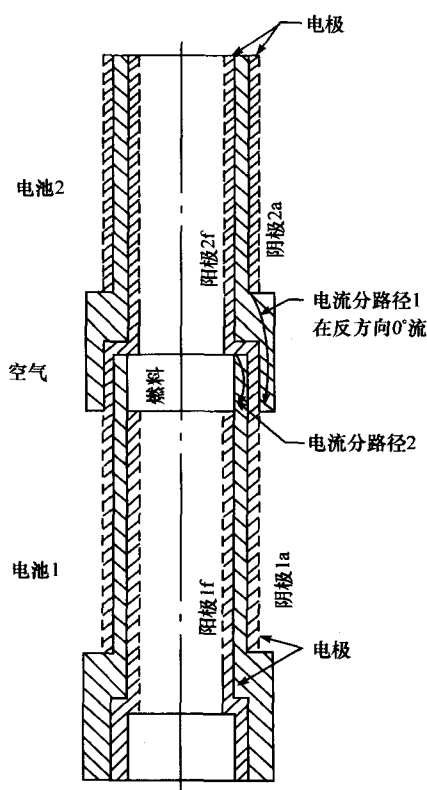


图 2.7 西屋公司开发的在封接区存在分路电流的两个套接式固体电解质燃料电池的断面

物作为固体氧化物燃料电池的燃料,在燃料电池中(材料为  $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ , 直径为 22mm, 采用多孔铂层)镍网作为催化剂, 并且对电池电压的测量值与理论计算值进行了比较<sup>[63]</sup>。与此同时, 法国的 Kleitz 也开始了燃料电池的研究<sup>[64]</sup>; 1963 年 8 月多孔金属载体上多层沉积制备燃料电池的方法在英国申请了专利<sup>[65]</sup>。

在日本, Takahashi 在研究了碱金属碳酸盐电解质后, 于 1964 年首次发表了固体氧化物电解质燃料电池方面的研究成果<sup>[66]</sup>。

1965 年、1967 年、1969 年的布鲁塞尔国际燃料电池会议上介绍了这些研究。1965 年 GE 公司<sup>[67]</sup>, 日内瓦的 Battelle 研究院<sup>[68, 69]</sup>、Grenoble 大学(法国)<sup>[70]</sup>、Nagoya 大学<sup>[71]</sup>和 Greifswald 大学<sup>[51]</sup>都公布了 SOFC 的研究成果。为了优化固体电解质, 人们对电导率测量进行了深入的研究, 采用如氧化镱等很昂贵的稀土氧化物可以获得较高的电导率<sup>[72]</sup>, 采用三元体系( $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$ <sup>[73]</sup>,  $ZrO_2-Y_2O_3-MgO$ <sup>[74]</sup>)可以降低

文<sup>[58]</sup>。从 1962 年 2 月到 1963 年 4 月, 在西屋电气公司, Archer 带领着一个 16 人的团队进行固体电解质燃料电池堆的研发。用铂做电极制备平行的扁平盘式的和管式的电池, 并用金镍焊料将电池串联成电池堆。但是扁平盘式电池并没有获得成功; 与套接式的管状电池(图 2.7)相比, 扁平盘式电池体积大并且封接困难。主要问题是铂阳极, 它不能承载长期的电流负载; 原因可能是在电解质和阳极层间产生水蒸气, 导致铂电极易于从电解质上脱落。

在欧洲, Palguyev 和 Volchenkova 于 1958 年发表了对  $3ZrO_2 \cdot 2CeO_2 + 10\%$ (质量分数)  $CaO$  和其他体系电导率测试的论文<sup>[60]</sup>。1960 年开始, 前苏联科学院的 Ural 分院在 Karpachov 领导下对固体氧化物电解质燃料电池进行了广泛的研究<sup>[61]</sup>。位于瑞士日内瓦的 Battelle 研究院, 从 1959 年便开始了这方面的研究工作, 1962 年 Tannenberger 等在其申请的专利里面提出了薄膜电池结构, 其中以多孔陶瓷支撑管作为结构件<sup>[62]</sup>。1962 年 9 月, 位于德国法兰克福 Battelle 研究院的 Sandstede 首次报道了使用碳氢化合

低成本,加入氧化铝可以获得较好气密和致密的烧结制品<sup>[72~75]</sup>。这引发了对电解质材料中晶界电导率效应的研究<sup>[76]</sup>。

1959年 Kingery 等<sup>[77]</sup>采用固相与气相间的<sup>18</sup>O 和<sup>16</sup>O 同位素示踪法来确定  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$  中氧离子的迁移率,1965年 Simpson 和 Carter<sup>[78]</sup>对其进行了更深入的研究。1962年, Schmalzried 用 X 射线强度测量法揭示了  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$  阳离子亚晶格中,锆离子和钙离子的分布是随机的<sup>[79]</sup>。1963年人们发现,电导率随运行时间下降是氧离子导体老化的标志,这是由不规则-规则的转化引起的,在这个转化过程中,阳离子和氧离子在晶格中从随机分布变成规则状态<sup>[80,81]</sup>。组成的变化最终引起电导率的下降<sup>[82]</sup>。

几种方法都证实了在具有萤石结构的混合氧化物中,阳离子尺寸影响混合氧化物的电导率<sup>[68,83~85]</sup>。这些结论和  $\text{Na}_2\text{S}$  中离子迁移率的确定都支持了几何空间的描述<sup>[48]</sup>,这与“限定体积模型”(excluded volume model)一致<sup>[87]</sup>, $\text{Na}_2\text{S}$  具有反萤石结构,在已知的钠离子化合物中具有最高的电导率<sup>[86]</sup>。通过放射性核研究解释了氧化物电解质和氧化物电极层中不同阳离子的快速内部混合现象<sup>[88~90]</sup>,它证实了萤石结构的混合氧化物具有较低的阳离子迁移率。在 1700℃ 时,氧化钙稳定的氧化锆中阴离子与阳离子的自扩散系数之比大于  $10^6$ 。

在高氧分压下,氧化物表现缺陷电子(空穴)电导(氧化半导体);在低氧分压下,表现出过电子传导(还原半导体)。对钙、氧化钙/空气电池测量可以确定  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$  中作为氧分压函数的过电子迁移数。在空气中当电池使用镍/氧化镍作为参比电极来测试气体电位时<sup>[44,91]</sup>,首次观察到氧化锆基固体电解质的空穴导电。在 1965 年用电位测定法发现氧的渗透性对电池性能有不利影响<sup>[92]</sup>。

1965年,提出了气体电位测定法的基本原理,这些原理适用于自由态氧、平衡态氧及“中间”过渡态氧<sup>[93]</sup>。在不同的气体中上述三种氧状态下电位测量值和计算值都是吻合的<sup>[94]</sup>(Archer 等人以图示的方法给出了氢/空气电池中,当氢气中引入氧气时,平衡点附近的电池电压会有突变<sup>[59]</sup>)。SOFC 的研究推动了目前广泛应用于汽车上的氧传感器( $\lambda$  传感器)的发展(1969年,Loos 首先提出用产生电压信号的氧化锆电池作为氧气和一氧化碳的传感器来控制汽车的空燃比<sup>[95]</sup>)。

SOFC 研发过程的另外一个鲜为人知的成果是电化学温度测量法,也就是说,在热力学范围内使用  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[96]</sup> 或  $\text{O}_2$  的浓差电池<sup>[97]</sup> 进行高温时温度的测量。

Sverdlovsk(前苏联)<sup>[61,98]</sup>、Frankfurt<sup>[63]</sup>、Geneva<sup>[69]</sup>、Grenoble<sup>[70]</sup> 和 Nagoya<sup>[71]</sup> 等地的燃料电池研究课题组最先对 SOFC 的极化现象进行了研究。Takahashi 等人<sup>[71]</sup>对铈-镧混合氧化物燃料电池进行了更深入的研究,观察到阳极极化小于阴极极化,这是因为固体电解质的部分还原,在阳极侧形成了混合电导层( $\text{CeO}_2$  与  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  固溶体),产生了反极化夹层。Bauerle 在 1969 年通过测量混合导电首次详细研究了固体

电解质极化现象<sup>[99]</sup>。

高电导率的铈-镧混合氧化物在固体电解质上具有低的电极极化,从而在 20 世纪 60 年代激发了其在电池中应用的兴趣。但是,这些电解质 600℃ 以上出现的电子电导是一个严重问题<sup>[71]</sup>。电子电导对电池性能的影响最早是用等效电路法来研究的<sup>[40,100]</sup>。由图 2.8 可知,人们要把固体电解质成功地应用在 SOFC 中,其离子迁移数应大于 0.9<sup>[100]</sup>。

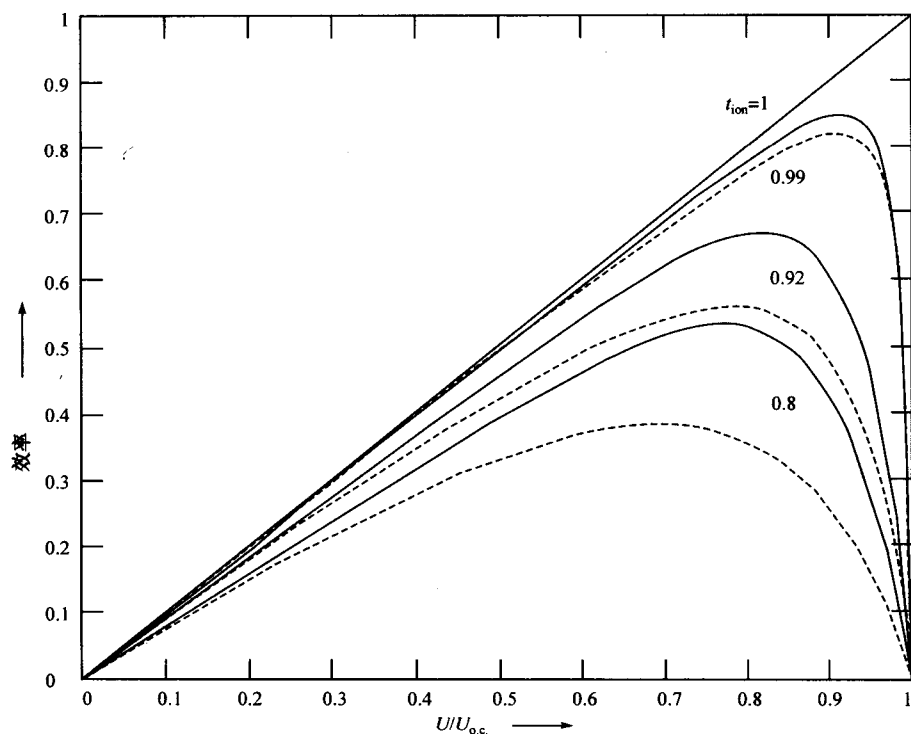


图 2.8 燃料电池效率与负载电压/开路电压的关系

--- 用等效电路计算的(1958—1967);— 用传递方程计算的(1978—1981)

这一时期,SOFC 的研究重点是电极材料的研发。早期的问题是阳极层不易黏结,1963 年这一问题显得很突出<sup>[59]</sup>。1964 年 Spacil 最早使用镍与固体电解质完全混合的材料作阳极层,这种方法已经被广泛应用<sup>[101]</sup>。

要找到一种合适的阴极材料是非常困难的。最终证明含有少量多价阳离子萤石结构的混合氧化物具有高的电子电导率的观点是错误的。要获得理想的电导率必须采用高浓度的锶阴极层和高浓度的铈阳极层。实验证明,只有含铈氧化物才是具有稳定电子电导和离子电导的良好阴极材料,它将电极反应扩展到电极/电解质/气体的三相界面上。电解质和金属导体之间薄的混合导电层大幅度降低了极

化,获得较高的电流密度,这一结果证实了上述结论<sup>[104]</sup>。1967年 Tannenberger 开发了一种掺入了多价铈离子的混合氧化物材料,这种材料具有理想的萤石结构可以在固体氧化物电解质上烧结,没有相界<sup>[105,106]</sup>,它可以作为阴极和阳极间的中间层<sup>[107,108]</sup>。

1966年文献<sup>[109]</sup>就提出用掺有不同添加剂的氧化铈作为阴极材料,并广泛使用<sup>[110,107,108]</sup>。然而,在阴极和连接体材料开发中,具有电子电导的钙钛矿很快占据了主导地位。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 作为 SOFC 空气电极是钙钛矿材料在 SOFC 中应用的开始<sup>[111]</sup>,随后在 1967 年开始提出使用  $\text{PrCoO}_3$ <sup>[112]</sup> 和  $\text{Pr}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  的混合氧化物<sup>[113]</sup>作阴极材料。1969 年, Meadowcroft 提出使用铈掺杂的铬酸铈作连接体材料,目前它们仍是最重要的陶瓷连接体材料<sup>[114]</sup>。1969 年,阴极研究状况是<sup>[115]</sup>: “燃料电池还没有找到在高温下与氧化锆电解质完全匹配的空氣电极”。

1963 年美国开发了用作太空飞船电源的 SOFC 堆,但作为太空飞船电源还不够安全,同时也研究了 SOFC 堆用于载人太空飞船舱内气体的处理(这包括在套管式电池堆中从二氧化碳和水中回收氧,炭沉积和氢气分离<sup>[116]</sup>)。电池堆使用的是直径 6.3cm,厚度 1.4~1.6mm 的电解质圆片,并首次使用了  $\text{Zr}$  和  $\text{Sc}$  的混合氧化物<sup>[117]</sup>。更早时候还提出了扁平盘式结构的 SOFC 堆的设计(图 2.9)<sup>[118,119]</sup>。

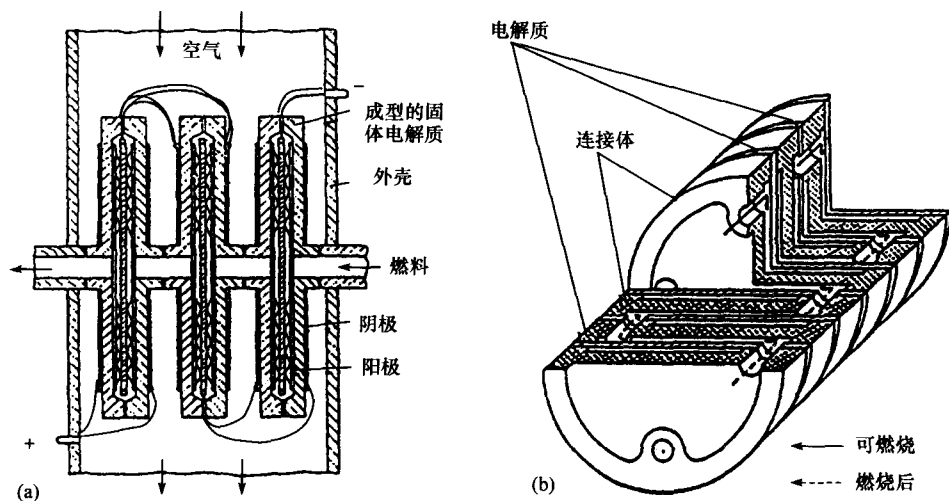


图 2.9 平板式设计的 SOFC 结构

(a) 在 Brown、Boveri 设计的电池堆中由 Bauka 制造的圆片(1965); (b) 在由 Deportes 等人制备的 Grenoble 大学设计的电池堆中,连接件之间的平板(1967)

地面上的应用目标是经济型的 SOFC 系统,采用煤和空气发电,总效率达到 60% 甚至更高。图 2.10 是以煤为燃料的 100kW 的燃料电池发电的概念系统<sup>[120]</sup>,系统使用燃料电池堆里产生的热和燃烧产物使煤气化。

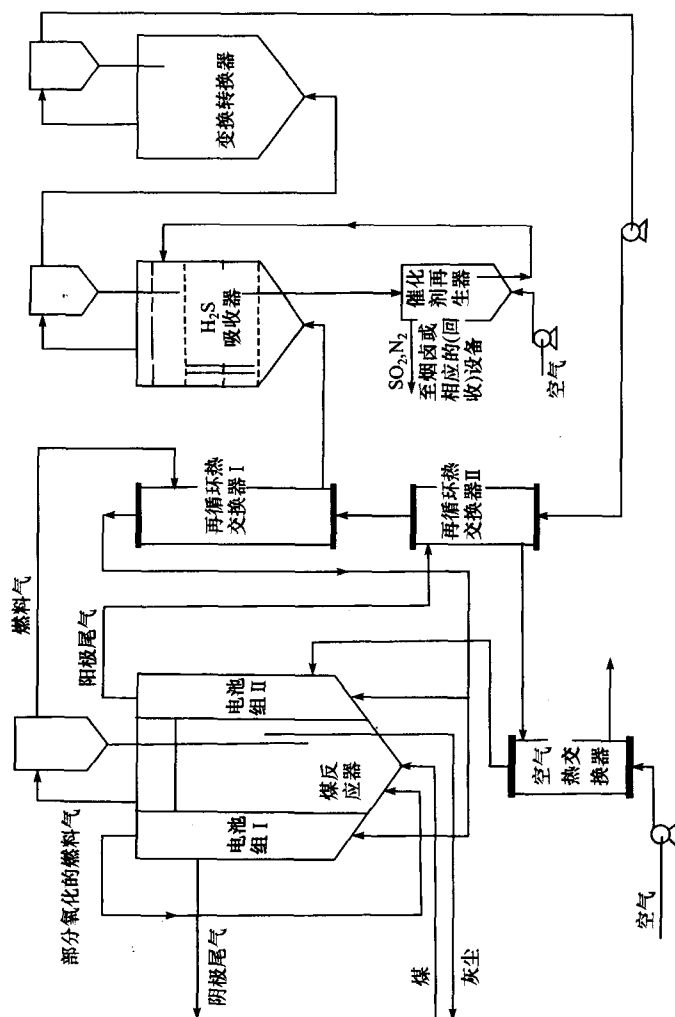


图 2.10 西屋公司 100kW 燃煤燃料电池发电厂的流程图(1967)



1968年GE公司开始研究SOFC中水蒸气电化学分解<sup>[121~123]</sup>反应。他们希望通过阳极来制备廉价的纯氢,通过另外一种廉价的还原气体去极化,并提出了采用内部短路的SOFC制备氢气的设想<sup>[124]</sup>。

与SOFC技术相关的研究是开发新材料,提出新结构和尝试新工艺。例如在铝管上采用等离子喷涂技术制备电池,高温烧结之前用氢氧化钾溶液将铝管溶掉<sup>[123]</sup>。为了应用于燃料电池、电解槽、气体分离器和化学反应器,那时也提出了很多将管状固体氧化物燃料电池串联在一起的建议(图2.11)<sup>[125]</sup>。

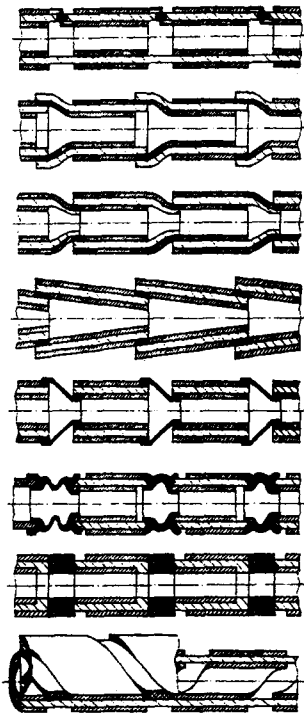


图 2.11 将自支撑管状固体电解质电池串联在一起的设想(1974)

## 2.5 实用 SOFC 的进展

截至1970年,固体氧化物电解质性能和应用的研究取得很多成果,很难对其进行综合评述。Etsell和Flengas关于SOFC的综述一共引用了674篇参考文献。但是商业应用只是局限在氧传感器上。1970年美国放弃了SOFC的研发项目。SOFC应用的最大障碍是制备阴极材料和电子电导连接体材料。很难制备致密电解质,很难找到适合薄膜连接体的加工技术,电解质与连接体的封接更困难<sup>[127]</sup>。

1964年起,在Rohr领导下,Brown Boveri实验室深入研究了上述问题,同时还

研究固体电解质燃料电池和氧传感器。1969 年到 1973 年期间,试验合成并测试了 100 多种用作 SOFC 电极的氧化物材料(图 2.12)<sup>[128,129]</sup>。实验表明氧化铈掺杂的  $\text{LaNiO}_3$  和氧化铈掺杂的  $\text{LaMnO}_3$  是最合适的阴极材料,自 1973 年来,一直使用  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$  作为阴极材料。连接体材料的研究也受到人们的广泛关注<sup>[130]</sup>。1000℃时单电池实验已进行 3 年多时间;制作和试验了 25 个单电池串联在一起的模块,尽管结果良好,但由于加工成本太高,1975 年之后不再继续研发<sup>[131]</sup>。

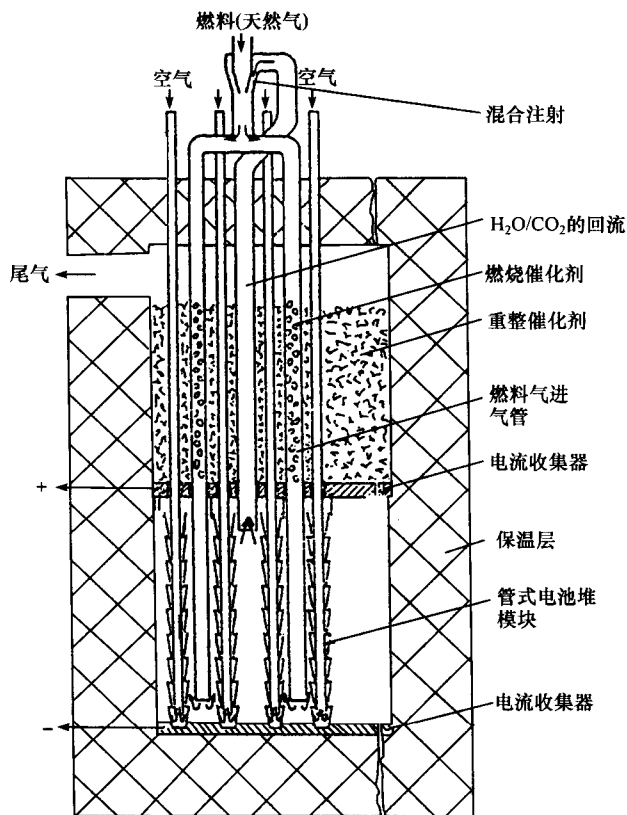


图 2.12 Brown Boveri 设计的甲烷转化的高温燃料电池系统(1972)

随着电化学气相沉积(EVD)技术的开发,1970 年,Isenberg 将燃料电池技术向前推进了一大步<sup>[127]</sup>。接着在 1978 年,西屋公司启动了一个新项目,在这个项目中采用 EVD 技术完全封闭电解质和连接体层中的孔。采用新结构的电池设计取得了突破性进展,这种电池设计是:长管状电池(管内是空气,管外是燃料)通过氧化物材料和易延展的金属导体电连接组合在一起形成管束(图 2.13)<sup>[132]</sup>。1986 年采用这种设计首次制造了 324 根单电池组成的 5kW 的 SOFC 发电机<sup>[133]</sup>,1998 年 1 月在荷兰 Arnhem 附近开始运行了一台由 1152 个单电池组成的 100kW 的

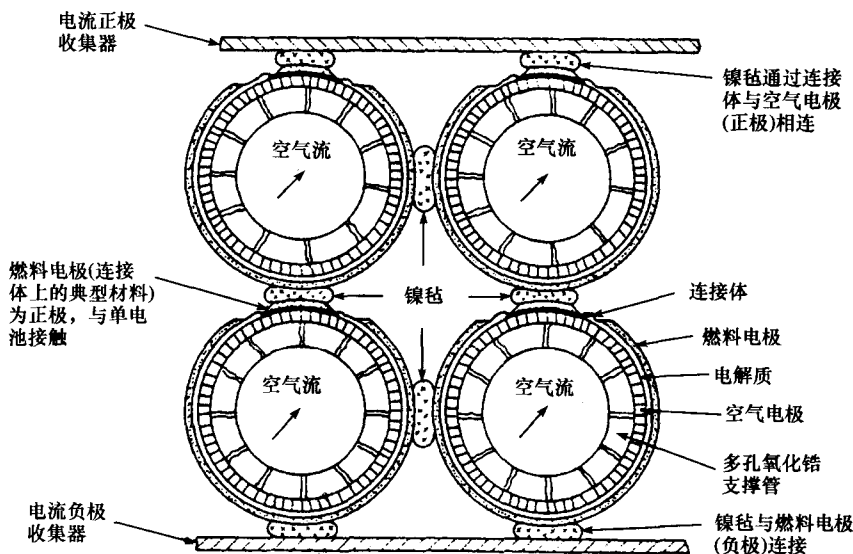
SOFC 发电系统<sup>[134]</sup>。

图 2.13 西屋公司多电池模块结构断面图

显示了电池的组元和电池的串并联连接(1982)

与平板电池相比,管式电池在机械应力和热应力方面更稳定。但是现在的技术(流延成型、丝网印刷、气相沉积、等离子喷涂、湿法喷涂和其他一些技术)使得平板式电池的制备成本更低,因此 20 世纪 80 年代和 90 年代越来越多的 SOFC 的研发集中在平板结构的 SOFC 上<sup>[135]</sup>。1983 年,Argonne 国家实验室研究并制备了共烧的独石型平板式电池堆<sup>[136]</sup>。随后提出了很多种制备和组装平板式电池的方案(图 2.14)。2000 年,澳大利亚的 Ceramic Fuel Cells 公司制备了一台以天然气为燃料的 25kW 的平板式电池系统,这个系统由 3840 块电解质支撑的单电池(11cm×9cm)组成,采用阳极内部重整天然气<sup>[137]</sup>。阳极支撑的平板式 SOFC 研究是当前的发展趋势。

如果采用离子电导更高的材料,就可将电池堆的温度降到 700~850℃ 的中温段,这对于所有的 SOFC 结构来说都是有利的。铈基混合氧化物具有高的电导,但由于其电子电导和在氧化和还原气体中力学性能不稳定,所以最初根本没有考虑采用其作电解质材料<sup>[40]</sup>。20 世纪 60 年代,Takahashi 做了大量的工作,在混合导体中离子和电子的传递过程的理论研究方面取得了巨大进展。与等效电路计算值相比,随负载电压下降的电子电流降低得更快,掺杂氧化铈是一种可行的固体电解质,尤其在较低的工作温度下<sup>[138,139]</sup>。在研究了在掺杂氧化铈表面涂覆掺杂氧化锆涂层和氧化铈和氧化锆电解质颗粒的分散后,近来提出采用  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  作电解质(25μm),其理想运行温度是 500℃<sup>[140,141]</sup>。

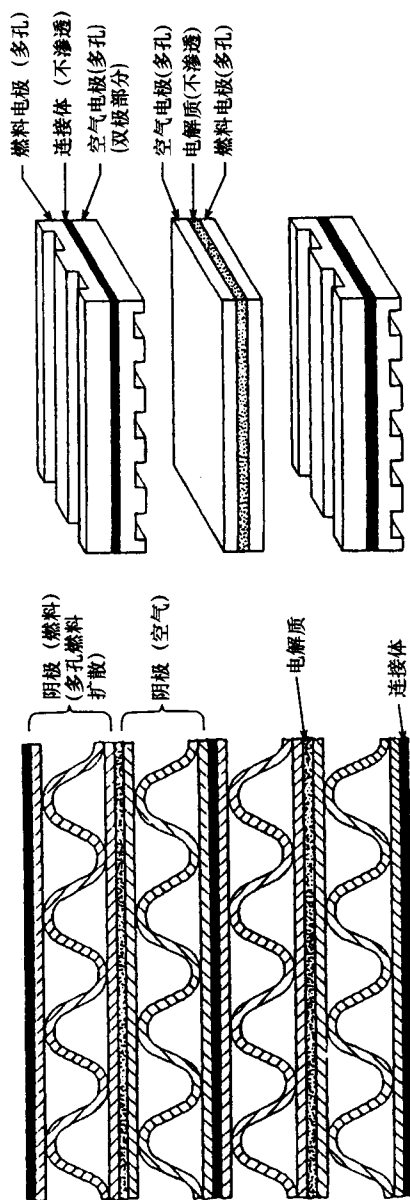


图 2.14 平板式 SOFC 结构中不同的交叉气流设计,包括了燃料层和气体层(1986,1989)

1994年人们发现了采用掺杂的镓酸镧作为电解质在低温下具有高的电导率<sup>[142]</sup>。因为与萤石型氧化物相比,钙钛矿型氧化物中氧离子的自扩散系数明显要高很多,所以在电池的制备和运行温度下,镓酸镧电解质和相关的电极材料容易发生反应。

在低的温度下运行,极化损失增加,电极反应的催化作用的重要性也增加。在阴极,与氧竞争过程中,当电极电势由微量易燃物质决定时,这种混合电势就会出现,这种效应是今天开发碳氢化合物传感器的基础,在2.3节的末尾也提到了这种效应,1981年Hartung解释了这种效应的原因<sup>[143]</sup>。对于阳极来说,越来越多的研究集中在可以加速一氧化碳和碳氢化合物电化学氧化的材料方面,包括这些材料在含杂质的燃料中稳定性问题。

人们现在提出了许多电池和系统的新构思。具体包括天然气在SOFC阳极的内部或原位重整(1991);HEXIS结构:在铬合金板之间排列环形电池组成电池堆,且不需要封接;把发电、热交换和后燃烧结合在一起(1991);抗热冲击能力强、启动快的微管电池(1994);高效、加压机SOFC/燃气轮机混合发电设备(1995)。本书的其他章节也对这些构思进行了讨论。

### 参考文献

- [1] H. Davy, *Elektrochemische Untersuchungen*, Vorlesung am 19.11.1807, Verfahrensarten, um die feuerbeständigen Alkalien zu zersetzen, in *Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften*, Nr. 45 (ed. W. Ostwald), Leipzig, 1893, pp. 52–55.
- [2] M. Faraday, *Experimental-Untersuchungen über Elektrizität* (1833), IV. Reihe. Über ein neues Gesetz der Elektrizitätsleitung, in *Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften*, Nr. 86 (ed. A. J. von Oettingen), Leipzig, 1897, pp. 39–55 and Note 9 of the Editor.
- [3] M. Faraday, *Experimental-Untersuchungen über Elektrizität* (1834), VII. Reihe. Von der elektrochemischen Zersetzung, in *Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften*, Nr. 87 (ed. A. J. von Oettingen), Leipzig, 1897, pp. 39–106.
- [4] W. Hittorf, *Ann. Physik u. Chem.*, **84** (1851) 1–28.
- [5] H. Buff, *Ann. Chem. Pharm.*, **96** (1855) 257–286.
- [6] H. Cavendish, *Franklin Experiments and Observations on Electricity*, 5th edn., F. Newbery, London, 1774, p. 411; cited from [13].
- [7] W. Beetz, *Ann. Physik u. Chem.*, **92** (1854) 452–466.
- [8] H. Buff, *Ann. Chem. Pharm.*, **90** (1854) 257–283.
- [9] J.-M. Gauguain, *C. R. Séances Acad. Sci.*, **37** (1853) 82–84.
- [10] A. C. Becquerel, *C. R. Séances Acad. Sci.*, **38** (1854) 905–910.
- [11] H. Buff, *Ann. Chem. Pharm.*, **80** (1851) 1–16.
- [12] J.-M. Gauguain, *C. R. Séances Acad. Sci.*, **37** (1853) 584–588. Translation in English see H.-H. Möbius, On the history of solid electrolyte fuel cells. *J.*

- Solid State Electrochem.*, **1** (1997) Appendix 12–13.
- [13] G. Wiedemann, *Die Lehre von der Elektrizität*. F. Vieweg, Braunschweig, 2nd edn. 1893–98, vol. I, pp. 553–561, 815–819; vol. II, p. 491–493.
- [14] W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Engelmann, Leipzig, 1st edn., 1885–87; 5th edn., 1917.
- [15] W. Nernst, Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Glühlicht. DRP 104 872, filed July 7, 1897.
- [16] W. Nernst, *Z. Elektrochem.*, **6** (1899) 41–43.
- [17] W. Nernst, Material for electric-lamp glowers. US Patent 685 730, filed August 24, 1899.
- [18] E. Baur and H. Preis, *Z. Elektrochem.*, **43** (1937) 727–732.
- [19] H.-H. Möbius, *Naturwissenschaften*, **52** (1965) 529–536.
- [20] H. Reynolds, *Über die Leitfähigkeit fester Mischungen bei hohen Temperaturen. Ein spezieller Fall der festen Lösungen*. Thesis, Univ. Göttingen, 1902.
- [21] H.-G. Bartel, G. Scholz and F. Scholz, *Z. Chem. (Leipzig)*, **23** (1983) 277–287.
- [22] C. Wagner, *Naturwissenschaften*, **31** (1943) 265–268.
- [23] H. von Helmholtz, Die Thermodynamik chemischer Vorgänge I, II, III. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin 2.2.1882, 27.7.1882, 31.5.1883, in *Wiss. Abhandlungen*, Ambrosius Barth, Leipzig, vol. 2 (1883), pp. 958–978, 979–992; vol. 3 (1895), pp. 92–114.
- [24] W. Ostwald, *Z. Elektrochem.*, **1** (1894) 81–84, 122–125; *Z. Physik. Chem.*, **15** (1894) 409–421.
- [25] F. Haber and A. Moser, *Z. Elektrochem.*, **11** (1905) 593–609.
- [26] F. Haber and F. Fleischmann, *Mitt. Z. Anorg. Chem.*, **51** (1906) 245–288.
- [27] F. Haber and G. W. A. Foster, *Mitt. Z. Anorg. Chem.*, **51** (1906) 289–314.
- [28] F. Haber, Verfahren zur Erzeugung von elektrischer Energie aus Kohle und gasförmigen Brennstoffen, Austrian Patent 27 743, filed August 5, 1905.
- [29] W. D. Treadwell, *Z. Elektrochem.*, **22** (1916) 414–421.
- [30] E. Baur and W. D. Treadwell, Brennstoffelement, DRP 325 783, filed September 20, 1916.
- [31] E. Baur and R. Brunner, *Z. Elektrochem.*, **43** (1937) 725–727.
- [32] E. Baur and H. Preis, *Z. Elektrochem.*, **44** (1938) 695–698.
- [33] E. Baur, *Brennstoff-Chemie*, **20** (1939) 385–387; *Ber. Ges. Kohlentechn.*, **5** (1940) 99–110.
- [34] W. Schottky, *Wiss. Veröff. Siemens-Werke* **14** (1935) no. 2, 1–19 and Foreword.
- [35] Siemens and Halske AG, W. Schottky named as inventor, Zur Stromlieferung geeignetes galvanisches Element bzw. Elementkette, DRP 650 224, filed April 6, 1935.
- [36] H.-H. Möbius, H. Witzmann and D. Harzer, *Z. Chem. (Leipzig)*, **3** (1963) 157–158.

- [37] F. Hund, *Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem.*, **55** (1951) 363–366.
- [38] H.-J. Engell, Karl Hauße zum 65. Geburtstag. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82** (1978) 351–352.
- [39] H. Peters, *Untersuchungen der Gitterstruktur und der elektrischen Leitfähigkeit an Mischoxyden vom Fluorittyp*. Thesis, Univ. Rostock, 1953.
- [40] H.-H. Möbius, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen an Brennstoffelementen mit festen Elektrolyten*. Thesis, Univ. Rostock, 1958, *Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR* **6** (1959) 45–48.
- [41] K. Biefeld, Brennstoffbatterie. DE-P 912 106, filed February 27, 1944.
- [42] E. Ryschkewitsch, *Oxydkeramik der Einstoffsysteme vom Standpunkt der physikalischen Chemie*, Julius Springer, Berlin, 1948.
- [43] H. Peters and H.-H. Möbius, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **209** (1958) 298–309.
- [44] H. Peters and H.-H. Möbius, Verfahren zur Gasanalyse bei erhöhten Temperaturen mit Hilfe galvanischer Festelektrolytelemente, DDR-P 21673, filed May 20, 1958.
- [45] K. Kiukkola and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957) 379–387.
- [46] C. Wagner, private communication to H. Peters (1958).
- [47] H. Peters and G. Mann, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **63** (1959) 244–248.
- [48] H.-H. Möbius, *Z. Chem. (Leipzig)*, **2** (1962) 100–106.
- [49] H.-H. Möbius, Hochtemperaturelektroden für galvanische Festelektrolytzellen, insbesondere für Brennstoffelemente, DDR-P 22030, filed May 20, 1958.
- [50] H.-H. Möbius, *Monatsber. dt. Akad. Wiss. Berlin*, **1** (1959) 34–36.
- [51] H.-H. Möbius and B. Rohland, *Rev. Energ. Primaire. Journées Int. d'Etude Piles à Combustible, Bruxelles*, 1965, vol. 3, pp. 27–34.
- [52] J. Weissbart and R. Ruka, *Rev. Sci. Instr.*, **32** (1961) 593–595.
- [53] W. E. Tragert, Fuel cell. US Patent 3,138,487, filed February 2, 1961; US Patent 3,138,488, filed March 8, 1961; US Patent 3,296,030, filed November 1, 1962.
- [54] W. E. Tragert, R. L. Fullman and R. E. Carter, Fuel cell, US Patent 3,138,490, filed February 28, 1961.
- [55] W. Oser, Fuel cell, US Patent 3,281,273, filed May 5, 1961.
- [56] R. J. Ruka and J. Weissbart, Electrochemical method for separating O<sub>2</sub> from a gas; generating electricity; measuring O<sub>2</sub> partial pressure; and fuel cell, US Patent 3,400,054, filed July 24, 1961.
- [57] D. T. Bray, L. D. Lagrange, U. Merten and C. D. Park, Fuel cell having zirconia-containing electrolyte and ceramic electrodes. US Patent 3,300,344, filed June 27, 1962.
- [58] J. Weissbart and R. J. Ruka, *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962) 723–726.
- [59] D. H. Archer, E. F. Sverdrup, W. A. English and W. G. Carlson, An investigation of solid-electrolyte fuel cells. *Tech. Doc. Rept. ASD-TDR-63-448*, July 1963.

- [60] S. P. Palguyev and Z. S. Volchenkova, *Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk SSSR, Ural Filial*, **2** (1958) 183–200; C. A. 54 (1960) 9542 i.
- [61] S. V. Karpachov, S. P. Palguyev, W. N. Chebotin, A. D. Neuimin, A. T. Filyayev, M. V. Perfilov et al. *Tr. Inst. Elektrokhim. Akad. Nauk SSSR, Ural Filial*, **1** (1960 foll.).
- [62] H. Tannenberger, H. Schachner and W. Simm, Festelektrolyt-brennstoffelement, DE-P 1 471 768, filed May 22, 1963; Swiss priority May 23, 1962.
- [63] H. Binder, A. Köhling, H. Krupp, K. Richter and G. Sandstede, *Electrochim. Acta*, **8** (1963) 781–793.
- [64] J. Besson, C. Deportes and M. Kleitz, 1er Colloque sur les piles à combustible. Bellevue, 6 déc 1962. Contrat de recherches 61 FR 136. 'Étude des électrolytes solides pour piles à combustible à haute température' and 'Utilisation des électrolytes dans les piles à combustible à haute température', in *Les Piles à Combustible*, Éditions Technip, Paris, 1965, pp. 87–102, 303–323.
- [65] K. R. Williams and J. G. Smith, Fuel cell, GB Patent 1 049 428, filed August 15, 1963.
- [66] T. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.*, **34** (1966) 60–69.
- [67] D. W. White, A zirconia electrolyte fuel cell. *Rev. Energ. Primaire. Journées Int. d'Etude Piles à Combustible, Bruxelles*, 1965, vol. 3, pp. 10–18.
- [68] H. Tannenberger, H. Schachner and P. Kovacs, *Rev. Energ. Primaire. Journées Int. d'Etude Piles à Combustible, Bruxelles*, 1965, vol. 3, pp. 19–26.
- [69] H. Schachner and H. Tannenberger, *Rev. Energ. Primaire. Journées Int. d'Etude Piles à Combustible, Bruxelles*, 1965, vol. 3, pp. 49–55.
- [70] M. Kleitz, J. Besson and C. Deportes, *Rev. Energ. Primaire. Journées Int. d'Etude Piles à Combustible, Bruxelles*, 1965, vol. 3, pp. 35–41.
- [71] T. Takahashi, K. Ito and M. Iwahara, *Rev. Energ. Primaire. Journées Int. d'Etude Piles à Combustible, Bruxelles*, 1965, vol. 3, pp. 42–48.
- [72] H. Tannenberger, Electrolyte solide pour piles à combustible. Swiss Patent 400 264, filed November 23, 1962.
- [73] F. J. Rohr, Festelektrolyt für Brennstoffzellen. DE-P 1 671 704, filed March 18, 1967.
- [74] B. Rohland and H.-H. Möbius, *Abh. Sächs. Akad. Wiss. (Leipzig) Math.-nat. Kl.*, **49** (1988) 355–366.
- [75] U. Neumeier and H. Tannenberger, Fester Elektrolyt für Brennstoffelemente. Swiss Patent 400 263, filed November 23, 1962. DE-P 1 471 770, filed November 22, 1963.
- [76] T. Y. Tien, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 122–124.
- [77] W. D. Kingery, J. Pappis, M. E. Doty and D. C. Hill, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42** (1959) 393–398.
- [78] L. A. Simpson and R. E. Carter, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** (1966) 139–144.



- [79] H. Schmalzried, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **66** (1962) 572–576.
- [80] T. Y. Tien and E. C. Subbarao, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 1041–1047.
- [81] E. C. Subbarao and P. H. Sutter, *J. Phys. Chem. Solids*, **25** (1964) 148–150.
- [82] T. Takahashi and Y. Suzuki, *Rev. Energ. Primaire. Journées Int. d'Etude Piles à Combustible, Bruxelles*, 1967, p. 378.
- [83] J. M. Dixon, L. D. LaGrange, U. Merten, C. F. Miller and J. T. Porter, *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963) 276–280.
- [84] S. F. Palguyev, A. D. Neumin and V. N. Strekalovskij, *Tr. Inst. Elektrokhim. Akad. Nauk. SSSR, Ural Filial*, **9** (1966) 149–157.
- [85] V. N. Chebotin and M. V. Perfiliev, *Elektrokhimiya tverdykh elektrolitov. Moskva izdatelstvo 'Chimiya'*, 1978, Chapter 4.1, pp. 125–129.
- [86] H.-H. Möbius, H. Witzmann and R. Hartung, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **227** (1964) 40–55.
- [87] J. B. Boyce and B. A. Huberman, *Physics Reports*, **51** (1979) 189–265 (p. 201 foll. and 211 foll.).
- [88] H.-H. Möbius and J. Müller, *Z. Chem. (Leipzig)*, **1** (1961) 377.
- [89] H.-H. Möbius, H. Witzmann and D. Gerlach, *Z. Chem. (Leipzig)*, **4** (1964) 154–155.
- [90] W. H. Rhodes and R. E. Carter, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** (1966) 244–249.
- [91] H.-H. Möbius, S. Lang and K. Wilms, Verfahren zur Herstellung galvanischer Festelektrolytzellen für gaspotentiometrische Zwecke. DDR-P 43242, filed May 22, 1964.
- [92] H.-H. Möbius and R. Hartung, *Silikattechnik (Berlin)*, **16** (1965) 276–280.
- [93] H.-H. Möbius, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **230** (1965) 396–412.
- [94] H.-H. Möbius, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **231** (1966) 209–214.
- [95] C. H. Loos, Vorrichtung zur Regelung des Luft-Brennstoff-Verhältnisses in einem Verbrennungsmotor. DE-P 2 010 793, filed March 6, 1970, priority NL March 22, 1969.
- [96] H.-H. Möbius, *Z. Chem. (Leipzig)*, **1** (1961) 63 and [19].
- [97] W. T. Lindsay and R. J. Ruka, *Electrochim. Acta*, **13** (1968) 1867–1874.
- [98] S. V. Karpachov, A. T. Filyayev and S. F. Palguyev, *Electrochim. Acta*, **9** (1964) 1681–85.
- [99] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (1969) 2657–2670.
- [100] T. Takahashi, K. Ito and H. Iwahara, *Electrochim. Acta*, **12** (1967) 21–30.
- [101] H. S. Spacil, Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode, US Patent 3,503,809, filed October 30, 1964.
- [102] H.-H. Möbius and B. Rohland, Method of producing fuel cells with solid electrolytes and ceramic oxide electrode layers. US Patent 3,377,203, filed November 18, 1964, DDR-P 46 300, filed June 27, 1963.
- [103] H.-H. Möbius and B. Rohland, *Z. Chem. (Leipzig)*, **6** (1966) 158–159.

- [104] B. Rohland and H.-H. Möbius, *Naturwissenschaften*, **55** (1968) 227–228.
- [105] H. Tannenberger, Electrode pour pile à électrolyte solide. Swiss Patent, filed July 19, 1967; F-P 1.572.073, filed July 18, 1968.
- [106] P. Shuk, P. Schmidt, R. Ruhle, S. Jakobs and H.-H. Möbius, *Z. Chem.*, **24** (1984) 271–272.
- [107] P. van den Berghe and H. Tannenberger, Festelektrolyt mit Elektrode. Swiss Patent, filed June 18, 1971; DE-P 22 28 770, filed June 13, 1972.
- [108] H. Tannenberger and P. van den Berghe, Festelektrolyt mit Elektrode. Swiss Patent, filed November 19, 1974; DE-P 25 51 936, filed November 19, 1975.
- [109] A. Isenberg, W. Pabst and G. Sandstede, Oxydisches Kathodenmaterial für galvanische Brennstoffzellen für hohe Temperaturen. DE-P 1 571 991, filed October 22, 1966.
- [110] E. F. Sverdrup, A. D. Glasser and D. H. Archer, Fuel cell comprising a stabilized zirconium oxide electrolyte and a doped indium or tin oxide cathode. US Patent 3,558,360, filed January 8, 1968.
- [111] D. D. Button and D. H. Archer, Development of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  air electrodes for solid electrolyte fuel cells. Amer. Ceram. Soc. Washington, Meeting, May 1966.
- [112] S. P. Mitoff, High temperature electrical conductor comprising praseodymium cobaltate. US Patent 3,533,849, filed June 12, 1967.
- [113] W. Pabst, G. Sandstede and G. Walter, Sauerstoffelektrode für galvanische Zellen, insbesondere Kathoden in Brennstoffzellen. DE-P 1671 721, filed December 23, 1967.
- [114] D. B. Meadowcroft, *Brit. J. Appl. Phys. 2 (J. Phys. D)*, **2** (1969) 1225–1233.
- [115] C. S. Tedmon Jr., H. S. Spacil and S. P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969) 1170–1175.
- [116] L. Elikan, J. P. Morris, C. K. Wu and C. G. Saunders, 180-day life test of solid electrolyte system for oxygen regeneration. ASME paper 71-Av-32 (1971) 1–12.
- [117] J. Weissbart, W. H. Smart and T. Wydeven, Design and performance of a solid electrolyte oxygen generator test module. ASME paper 71-Av-8 (1971) 1–7.
- [118] W. Baukal, Brennstoffbatterie, Swiss Patent 444 243, filed April 8, 1965.
- [119] C. Deportes, J. Besson and G. Vitter, *Rev. Energ. Primaire. Journées Int. d'Etude des Piles à Combustible, Bruxelles*, 1967.
- [120] D. H. Archer and R. L. Zahradnik, The design of a 100 kilowatt, coal burning, fuel cell power system. *Chem. Eng. Progr. Symp. Series* 63, No. 75 (1967) 55–62.
- [121] General Electric, *Chem. Ing. News*, **47** (November 4, 1968) 48–49.
- [122] H. S. Spacil, Solid oxygen-ion electrolyte cell for the dissociation of steam. US Patent 3,635,812, filed July 5, 1968.
- [123] H. S. Spacil and C. S. Tedmon, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969)

- 1618-1633.
- [124] H. S. Spacil and D. W. White, Internally short-circuited solid oxygen-ion electrolyte cell, US Patent 3,630,979, filed January 2, 1969.
  - [125] H.-H. Möbius, *Chem. Ges. DDR*, **21** (1974) 177-182.
  - [126] T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70** (1970) 339-376.
  - [127] W. Feduska and A. O. Isenberg, *J. Power Sources*, **10** (1983) 89-102.
  - [128] W. Fischer, H. Kleinschmager, F. J. Rohr, R. Steiner and H. H. Eysel, *Chem. Ing. Tech.*, **44** (1972) 726-732.
  - [129] F. J. Rohr, Entwicklung des Prototyps einer Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Batterie, Forschungsabschlußbericht 1975, BMFT-FB-T 77-17 (1977), p. 265.
  - [130] W. Baukal, W. Kuhn, H. Kleinschmager and F. J. Rohr, *J. Power Sources*, **1** (1976) 91-97, 203-213.
  - [131] F. J. Rohr, in *Solid Electrolytes* (eds. P. Hagenmuller and W. van Gool), Academic Press, New York, 1978, pp. 431-450.
  - [132] A. O. Isenberg, Recent advancements in solid electrolyte fuel cell technology. in *1982 National Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, (1982) 154-156.
  - [133] P. Reichner and J. M. Makiel, Development status of multi-cell solid oxide fuel cell generators, in *1986 National Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, (1986) 32-35.
  - [134] J. Sukkel, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 159-166.
  - [135] J. T. Brown, Solid oxide fuel cells in: *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, (ed. T. Takahashi), World Scientific, Singapore, 1989, pp. 630-663.
  - [136] D. C. Fee *et al.*, Monolithic fuel cell development, in *1986 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, (1986) 40-47, 52-75.
  - [137] K. Foger and B. Godfrey, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 167-173.
  - [138] D. S. Tannhauser, *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 1277-1282.
  - [139] I. Riess, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 2077-2081.
  - [140] B. C. H. Steele and J. M. Floyd, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **19** (1971) 55-76.
  - [141] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 95-110.
  - [142] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **116** (1994) 3801.
  - [143] R. Hartung and R. Maass, *Z. Chem. (Leipzig)*, **21** (1981) 337-338.

## 第 3 章 热 力 学

Wolfgang Winkler

### 3.1 引 言

SOFC 是一个电化学装置,把燃料气和氧化气(空气)的化学能直接转化为电能,而不经不可逆的氧化反应。这一过程可以根据燃料和氧化剂反应自由能来进行热力学分析。本章的前面部分(3.2 节)用最简单的氧气和氢气的反应来举例说明,这种分析可以计算可逆反应在平衡态的可逆功。在这个例子中,热必须能可逆地交换到环境中。

3.3 节描述了 SOFC 运行过程中使理想电池有用电功率减少的两个影响因素:一个是产生热的电池电阻,另一个是燃料气和氧化气的不可逆混合产生电压降,因而电池的反应将需要更多燃料。这实际上意味着 SOFC 的燃料并不能被全部利用,通常 10% 的燃料随废气排出。

燃料电池的损耗是以热的形式表现,所以有必要把燃料电池系统既看作一个电源,又看成一个热发生器;如 3.4 节所述,事实上可把整个燃料电池系统看作一个发电的燃烧器。

在一个实际的工程装置中,SOFC 内部的热交换是以包括燃料处理、空气预热、尾气冷却等几种方式进行的。通常用过量的空气来防止过热;同时碳氢化合物转化为氢气和一氧化碳也要吸收热量。3.5 节将讨论复杂的热历程。

最后,用 SOFC 产出的热能来驱动诸如活塞发动机或燃气涡轮机这样的热机。3.6 节中讨论了 SOFC/热机的联合系统。

下面首先列出本章中用到的符号和概念。

#### 术语

符号

$C_p$	定压热容
$e$	单位电荷
$e_i$	组分 $i$ 的比焓
$F$	Farady 常量
$\Delta^{\circ}G$	反应的 Gibbs 自由能
$H$	焓

$\dot{H}$	焓流量
$\Delta^r H$	反应焓变
$h^*$	与标准状态相关的比焓(标准比焓)
$I$	电流
$K$	平衡常数
LHV	低热值
$m$	质量流量
$N_A$	Avogadro 常量
$\dot{n}^*$	燃料电池阳极恒定摩尔流量
$n^{\text{el}}$	已反应燃料释放的电子数量
$\dot{n}_{\text{el}}$	电子摩尔流量
$n_F$	燃料供应的物质的量
$\dot{n}$	摩尔流量
$n$	物质的量
$p$	总压力
$p^0$	标准压力
$P_{\text{el}}$	电功率
$p_{\text{el}}$	比电功率
$p_i$	组分 $i$ 的分压
$P_{\text{loss}}$	功率损耗
$P_{\text{rev}}$	可逆电功率
$Q$	热
$q$	比热容
$R$	电阻
$R_m$	摩尔气体常量
$s^*$	与标准状态相关的比熵(标准比熵)
$S$	总熵
$\Delta^r S$	反应熵变
$\Delta s$	熵增
$T$	热力学温度
$U_f$	燃料利用率
$V$	电压或电势
$V_N$	Nernst 电压
$\Delta V$	电压损失

$v$	比体积
$-W_t$	机械功
$-w_t$	比机械功
$y$	物质的量浓度
$\eta$	效率
$\theta$	摄氏温度
$\lambda$	空气过流倍数
$\mu$	与燃料相关比质量
$\nu$	与燃料相关质量
$\zeta$	烟效率

## 索引和缩写

O	化学计量比
A	空气
aB	燃烧器出口
AH	空气加热器
AFC	燃料电池的热力学状态下的空气
An	阳极
Ca	阴极
CC	卡诺循环
CHP	热电联供
ECO	节能器
EXCO	外冷却
F	燃料
FC	燃料电池
FFC	燃料电池热力学状态下的燃料
FGC	尾气冷却器
FH	燃料加热器
G	尾气
GT	燃气涡轮机
$H_2, H_2O$	氢气, 水
HEG	可逆热机(尾气)
HEX	热交换器
HP	高压
HPA	空气热泵

HPF	燃料热泵
I	进口
$i, j$	组分
INEX	中间膨胀
irr	不可逆
LP	低压
O	出口
$O_2$	氧气
PH	产物加热器
ref	重整器
rev	可逆
RG	反应生成气
RH	再热器
SH	过热器
ST	蒸汽轮机
syst	系统

### 3.2 理想的可逆 SOFC

可以用热力学第一和第二定律简单分析一个可逆的燃料电池。假定一个燃料电池在可逆运行中,燃料气和空气作为不同组分的非混合流进入燃料电池,燃料电池排出的尾气也是非混合流,则非混合的反应物提供给燃料电池总焐为  $\sum n_i H_i$ , 燃料电池排出的非混合产物的总焐为  $\sum n_j H_j$ , 而且燃料电池释放可逆热  $Q_{FCrev}$  并可逆传导到环境中。假如电池和环境处于相同的热力学状态,就可以实现这一过程。我们定义燃料电池吸收的  $Q_{FCrev}$  为正数。燃料电池对外做的可逆功为  $-W_{tFCrev}$ 。图 3.1 描述了这种理想的模型。

通常使用比质量或比物质的量,以燃料量作为参考。由图 3.1,热力学第一定律可写为

$$q_{FCrev} + w_{tFCrev} = \Delta^r H \quad (1)$$

氧化反应的反应焐变  $\Delta^r H$  包括产生的可逆功和热,热力学第二定律给出

$$\oint dS = 0 \quad (2)$$

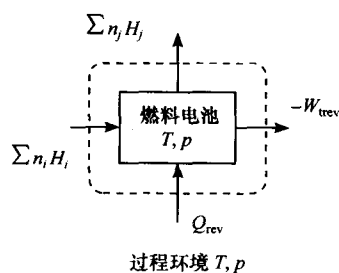


图 3.1 可逆的燃料电池的能量平衡和系统边界模型

反应本身的熵变  $\Delta^r S$  通过传导到环境中的可逆热  $q_{\text{FCrev}}$  来平衡,由公式(2)可得

$$\Delta^r S - \frac{q_{\text{FCrev}}}{T_{\text{FC}}} = 0 \quad (3)$$

由式(1)和式(3)得到可逆功  $w_{\text{tFCrev}}$  :

$$w_{\text{tFCrev}} = \Delta^r H - T_{\text{FC}} \cdot \Delta^r S \quad (4)$$

反应的可逆功  $w_{\text{tFCrev}}$  等于反应的自由能变或 Gibbs 自由能变  $\Delta^r G$  :

$$w_{\text{tFCrev}} = \Delta^r G = \Delta^r H - T_{\text{FC}} \cdot \Delta^r S \quad (5)$$

燃料电池的可逆效率  $\eta_{\text{FCrev}}$  是在电池的热力学状态下反应的 Gibbs 自由能变  $\Delta^r G$  和反应的自由焓变  $\Delta^r H$  的比值,由式(5)可得

$$\eta_{\text{FCrev}} = \frac{\Delta^r G}{\Delta^r H} = \frac{\Delta^r H - T_{\text{FC}} \cdot \Delta^r S}{\Delta^r H} \quad (6)$$

燃料电池的运行环境不可能与环境状态相似,它仅仅是一个人为的模型。只有在一个运行环境和周围环境可逆连接的体系中,才会存在可逆的 SOFC 运行系统,这就是 3.5 节中讨论的内容。

SOFC 可以描述成一个发电装置,可以用热力学来解释。图 3.2 以氢气氧化反应为例,描述了一个热力学和电效应相结合的 SOFC 内部传输的过程。

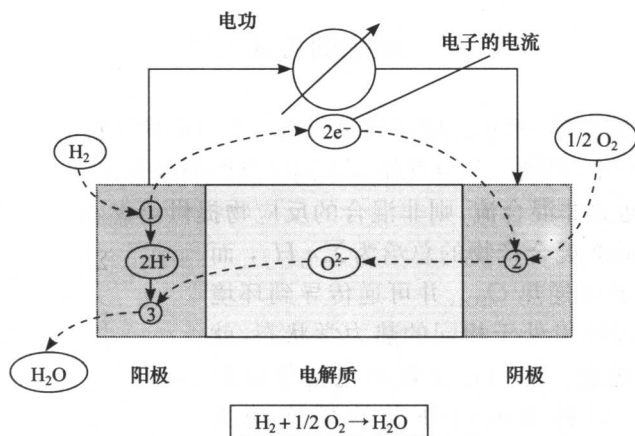


图 3.2 SOFC 内部传输过程

氢气氧化反应的方程如下



这个反应方程是不依赖于过程的。在 SOFC 中,反应历程取决于阳极和阴极的反应。氢分子在阳极上吸附,失去电子变为离子,电子通过外电路转移到负载电路上,在负载上做功。氧分子在连接到负载的阴极上吸附,并接受到达阴极的电子



形成氧离子,氧离子通过电解质迁移到阳极,氢离子(质子)和氧离子结合形成水分子。首先在阳极上发生反应①:



在阴极发生反应②:



氧离子  $\text{O}^{2-}$  通过电解质转移到阳极,在阳极与氢离子发生反应③生成水。



如图 3.2 所示,生成的  $\text{H}_2\text{O}$  与阳极气混合,它的浓度随着燃料利用率  $U_f$  增大而增大,燃料利用率  $U_f$  是已经反应燃料流量与进口燃料流量的比值,定义为

$$U_f = 1 - \frac{\dot{m}_{\text{FArO}}}{\dot{m}_{\text{FI}}} \quad (11)$$

式中,  $\dot{m}_{\text{FI}}$  是燃料电池阳极进口处燃料的质量流量;  $\dot{m}_{\text{FArO}}$  是在燃料电池的阳极出口处燃料的质量流量。同样也可以用摩尔流量来定义,这个混合过程是一个不可逆熵增过程,在实际过程中,只有当  $U_f \rightarrow 0$  的极限状态下,SOFC 才能可逆运行。由式(8)可知,电子的摩尔流量是氢气的摩尔流量的 2 倍,因此

$$\dot{n}_{\text{el}} = 2\dot{n}_{\text{H}_2} \quad (12)$$

电流  $I$  与电子的摩尔流量  $\dot{n}_{\text{el}}$  或与已经反应燃料气的摩尔流量成线性关系,在这个例子中已反应氢气的摩尔流量是  $\dot{n}_{\text{H}_2}$ 。

$$I = \dot{n}_{\text{el}} \cdot (-e) \cdot N_A = -\dot{n}_{\text{el}} \cdot F = -2\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot F \quad (13)$$

在式(13)中引入了单位电荷  $e$

$$e = (1.602\,177\,33 \pm 0.000\,000\,49) \cdot 10^{-19} \text{C} \quad (14)$$

和 Farady 常量  $F$ :

$$F = e \cdot N_A = (96\,485.309 \pm 0.029) \text{C/mol} \quad (15)$$

Farady 常量  $F$  为单位电荷与 Avogadro 常量  $N_A$  的乘积。式(13)和式(15)表明电流  $I$  是已反应燃料的度量。因此测量电流就是测量已反应的燃料量的最简单的方法。热力学和电量之间换算可以通过功率而不是功来实现。可逆功率可写成可逆电压  $V_{\text{FCrev}}$  和电流  $I$  的乘积,也可写成氢气摩尔流量  $\dot{n}_{\text{H}_2}$  和氧化反应的自由能  $\Delta^{\circ}G$  的乘积:

$$P_{\text{FCrev}} = V_{\text{FCrev}} \cdot I = \dot{n}_{\text{H}_2} \cdot w_{\text{tFCrev}} = \dot{n}_{\text{H}_2} \cdot \Delta^{\circ}G \quad (16)$$

由式(13)和式(16)推导出可逆电压:

$$V_{\text{FCrev}} = \frac{-\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot \Delta^{\circ}G}{\dot{n}_{\text{el}} \cdot F} \quad (17)$$

式(12)表明,电子的摩尔流量和已经反应氢气的摩尔流量比值为 2,由此可推

知,  $n^{\text{el}}$  是一个已经反应的燃料分子在离子化的过程中所释放的电子数, 代入式 (11) 就可以得到

$$n^{\text{el}} = \frac{\dot{n}_{\text{el}}}{U_{\text{f}} \cdot \dot{n}_{\text{FI}}} \quad (18)$$

最终可得到任何燃料气发生氧化反应的可逆电压:

$$V_{\text{FCrev}} = \frac{-\Delta^{\circ}G}{n^{\text{el}} \cdot F} \quad (19)$$

前面已经提到, SOFC 内部燃料利用时产生的混合效应使得 SOFC 不能可逆运行, 这些效应以及电压降, 可以通过将燃料利用率与系统内部组分分压的变化相关联来计算<sup>[2]</sup>。可将式 (4) 更准确的表达为

$$\Delta^{\circ}G(T, p) = \Delta^{\circ}H(T, p) - T \cdot \Delta^{\circ}S(T, p) \quad (20)$$

通常假定气体为理想状态, 可得

$$\Delta^{\circ}G(T, p) = \Delta^{\circ}H(T) - T \cdot \Delta^{\circ}S(T, p) \quad (21)$$

用  $dS = (dH - v \cdot dp)/T$  代替组分  $j$  的熵  $S_j$  可得

$$S_j(T, p) = S_j^{\circ} + \int_{T_0}^T \frac{C_{p,j}(T)}{T} dT - R_m \cdot \ln\left(\frac{p_j}{p^0}\right) \quad (22)$$

$C_{p,j}$  是  $j$  组分的定压热容, 在一般假定下, 式 (21) 中压力对热容的影响可以忽略不计。我们可以从式 (22) 得出反应的熵变  $\Delta^{\circ}S(T, p)$ :

$$\Delta^{\circ}S(T, p) = \Delta^{\circ}S(T) - R_m \cdot \ln K \quad (23)$$

平衡常数  $K$  (见文献[1]):

$$K = \prod_j \left(\frac{p_j}{p^0}\right)^{\nu_j} \quad (24)$$

$\nu_j$  是氧化反应方程式中  $j$  组分的燃料相对量,  $p^0$  是标准压力 (1 bar):

$$p^0 = 1 \text{ bar} \quad (25)$$

由式 (21) ~ (24) 可得

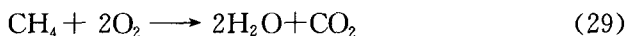
$$\Delta^{\circ}G(T, p) = \Delta^{\circ}G(T) + T \cdot R_m \cdot \ln K \quad (26)$$

在理想气体状态下, 由式 (18)、(19) 和 (26) 可推出 Nernst 电势或 Nernst 电压为

$$V_N = \frac{-\Delta^{\circ}G(T)}{n^{\text{el}} F} - \frac{T \cdot R_m \cdot \ln K}{n^{\text{el}} \cdot F} \quad (27)$$

由式 (27) 可分析下列氢气 ( $\text{H}_2$ )、一氧化碳 ( $\text{CO}$ ) 和甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 作为例子的可逆氧化反应:





对于式(7)、式(28)和式(29)的反应,使用文献[1,4]中在标准状态(25℃, 1bar)下的热力学数据,从式(5)和式(19)可以得出反应焓、反应熵、自由能和可逆氧化反应的电压。可逆电池运行环境的热力学状态的变化给出了实际电池在运行环境变化情况下的行为。首先假定反应熵和反应焓受温度的影响不大,因此在高温下反应的自由能可以近似于标准状态下的反应熵和反应焓。自由能与温度是线性关系,产生可逆电压,见式(26)和式(27)。可以计算出标准状态、1000℃/1bar、25℃/0.1bar、1000℃/0.1bar、25℃/10bar、1000℃/10bar 时的可逆电池电压值。在不同热力学状态下的自由能和可逆电池电压的线性化数值可以表示为  $\Delta^{\circ}G^*$  和  $V^*$ 。由于 SOFC 在高温下运行,水总是处于气态。相关的热力学数值可以从表 3.1 和图 3.3 中查到。

表 3.1 氢气、一氧化碳和甲烷的可逆氧化反应

燃料	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
$\Delta^{\circ}H^0/(\text{kJ/mol})$	-241.82	-282.99	-802.31
$\Delta^{\circ}S^0/[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$	-44.37	-86.41	-5.13
$\Delta^{\circ}G^0/(\text{kJ/mol})$	-228.59	-257.23	-800.68
$\Delta^{\circ}G^*(1000^{\circ}\text{C}, 1\text{bar})/(\text{kJ/mol})$	-185.33	-172.98	-795.68
$n^{\text{el}}$	2	2	8
$V^0/\text{V}$	1.185	1.333	1.037
$V^*(1000^{\circ}\text{C}, 1\text{bar})/\text{V}$	0.960	0.896	1.031
$\ln K(0.1\text{bar})$	1.1513	1.1513	0
$\ln K(10\text{bar})$	-1.1513	-1.1513	0
$V^*(25^{\circ}\text{C}, 0.1\text{bar})/\text{V}$	1.170	1.318	1.037
$V^*(1000^{\circ}\text{C}, 0.1\text{bar})/\text{V}$	0.897	0.833	1.031
$V^*(25^{\circ}\text{C}, 10\text{bar})/\text{V}$	1.199	1.348	1.037
$V^*(1000^{\circ}\text{C}, 10\text{bar})/\text{V}$	1.024	0.960	1.031

由式(7)和式(28)可知, H<sub>2</sub> 和 CO 被氧化时,产物的总体积比反应物的总体积小,但是 CH<sub>4</sub> 发生氧化反应时,反应物的总体积与生成物的总体积是相等的,这也可以从平衡常数  $K$  为 1 看出,因此理论上讲在后一种状态下焓是不变的。在标准状态下,测量值的实际变化是非常小的,如表 3.1 所示。这就是为什么 CH<sub>4</sub> 氧化反应的可逆电池电压和 Gibbs 自由能与温度的关系非常小,和熵相关的压力的变化不会引起由系统压力决定的电池电压的变化。H<sub>2</sub> 和 CO 氧化反应的可逆电池电压随着温度的增加而减小,随着压力增高而增大。

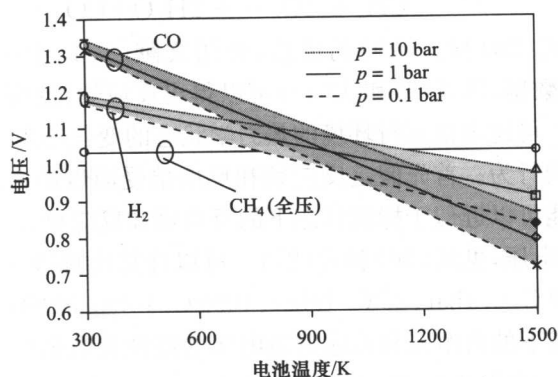


图 3.3 不同燃料在不同环境状态( $p, T$ )下的可逆电池的电压  
(理想气体假定, 线性模型)

### 3.3 欧姆电阻和燃料利用时的混合效应引起的电压损失

通过式(13)和式(16)可以理解电压与热力学关系。电压是焓品位的一种度量, 类似于热力学过程中的功, 焓可以定义为相对于周围环境状态的系统做可逆功的潜能, 而电阻引起的电压损失与额外的不可逆熵增相关。电压损失:

$$\Delta V = I \cdot R \quad (30)$$

功率损耗:

$$P_{\text{loss}} = \Delta V \cdot I = I^2 \cdot R = T_{\text{SOFC}} \cdot U_f \cdot \dot{n}_{\text{FI}} \cdot \Delta s_{\text{irr}} \quad (31)$$

式(31)表明在 SOFC 中, 欧姆损耗引起的不可逆熵增比在较低温度运行的燃料电池的要小, 由式(13)归纳可得不可逆熵增为

$$\Delta s_{\text{irr}} = \frac{U_f \cdot \dot{n}_{\text{FI}} \cdot R \cdot (n^{\text{el}} \cdot F)^2}{T_{\text{SOFC}}} \quad (32)$$

式(13)被归纳为

$$I = -n^{\text{el}} \cdot U_f \cdot \dot{n}_{\text{FI}} \cdot F \quad (33)$$

如前所述, 在 SOFC 系统中燃料利用时, 混合效应使得 SOFC 不能可逆运行, 这些效应和电压降可以通过与系统内组分的分压变化相关的燃料利用率来计算<sup>[2]</sup>。

对于可逆电池, 所有的反应物都必须具有相同的热力学状态, 例如, 使用空气作为氧化气就不是可逆状态。我们可以用式(27)来计算上述情况, 但是我们无论用怎样理想的模型, 整个过程都是不可逆的。氢气的氧化反应式(7)就是很好的例证, 用  $p_i$  表示  $i$  组分的分压

$$p_i = y_i \cdot p \quad (34)$$

式中,  $y_i$  表示  $i$  组分的物质的量浓度;  $p$  是系统的总压。

则式(11)可写成

$$U_f = \frac{y_{\text{FI}} \cdot \dot{n}_{\text{AnI}} - y_{\text{FO}} \cdot \dot{n}_{\text{AnO}}}{y_{\text{FI}} \cdot \dot{n}_{\text{AnI}}} \quad (35)$$

如果把燃料的摩尔流量看成物质的量浓度  $y$  与阳极进口和出口的总摩尔流量的乘积,  $U_f$  作为一个变量, 可以用一个平行于燃料流轴向的空间变量来描述出口处物理量, 局部 Nernst 电压变量  $V_N(U_f)$  由局部气体浓度决定, 在氢气氧化反应的例子中, 阳极侧的摩尔流量是一个常数, 因此可得

$$\dot{n}_{\text{AnI}} = \dot{n}_{\text{AnO}} = \dot{n}^* \quad (36)$$

由式(35)可得

$$U_{\text{fH}_2} = 1 - \frac{y_{\text{H}_2, \text{O}}}{y_{\text{H}_2, \text{I}}} \quad (37)$$

由式(7)可知, 已反应燃料的摩尔流量等于出口处生成水的摩尔流量

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{U}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{O}} \quad (38)$$

如果所使用的  $\text{H}_2$  是干燥的 ( $y_{\text{H}_2, \text{I}} = 1$ ), 则有

$$U_{\text{fH}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{U}}}{\dot{n}^*} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{O}}}{\dot{n}^*} = y_{\text{H}_2\text{O}, \text{O}} \quad (39)$$

根据式(7)在阴极处有

$$\dot{n}_{\text{O}_2, \text{U}} = \frac{1}{2} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2, \text{U}} \quad (40)$$

实际的 SOFC 系统都是使用空气而不是氧气, 空气的过流倍数  $\lambda > 1$ 。可以用阴极进口流量来定义空气的进入量:

$$\dot{n}_{\text{CaI}} = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot \frac{\dot{n}^*}{0.21} \quad (41)$$

阴极出口流量可用式(42)计算出

$$\dot{n}_{\text{CaO}} = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot \frac{\dot{n}^*}{0.21} - \frac{1}{2} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2, \text{U}} \quad (42)$$

进口的氧气摩尔流量为

$$\dot{n}_{\text{O}_2, \text{I}} = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot \dot{n}^* \quad (43)$$

出口的氧气摩尔流量为

$$\dot{n}_{\text{O}_2, \text{O}} = \frac{1}{2} \cdot (\lambda \cdot \dot{n}^* - \dot{n}_{\text{H}_2, \text{U}}) \quad (44)$$

式(43)和式(44)可写成  $U_f$  的函数:

$$\dot{n}_{\text{CaO}} = \frac{1}{2} \cdot \dot{n}^* \cdot \left( \frac{\lambda}{0.21} - \frac{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{U}}}{\dot{n}^*} \right) = \frac{1}{2} \cdot \dot{n}^* \cdot \left( \frac{\lambda}{0.21} - U_{\text{H}_2} \right) \quad (45)$$

和

$$\dot{n}_{\text{O}_2, \text{O}} = \frac{1}{2} \cdot \dot{n}^* \cdot \left( \lambda - \frac{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{U}}}{\dot{n}^*} \right) = \frac{1}{2} \cdot \dot{n}^* \cdot (\lambda - U_{\text{H}_2}) \quad (46)$$

现在可以把  $y_i$  表示为燃料利用率  $U_f$  的函数,

$$y_{\text{H}_2, \text{O}} = 1 - U_{\text{H}_2} \quad (47)$$

$$y_{\text{H}_2 \text{O}, \text{O}} = U_{\text{H}_2} \quad (48)$$

和

$$y_{\text{O}_2, \text{O}} = \frac{\lambda - U_{\text{H}_2}}{\lambda / 0.21 - U_{\text{H}_2}} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2, \text{O}}}{\dot{n}_{\text{CaO}}} \quad (49)$$

由式(24)、式(27)和式(34)可得平衡常数  $K$

$$K = \frac{U_{\text{H}_2} \cdot (\lambda / 0.21 - U_{\text{H}_2})^{1/2}}{(1 - U_{\text{H}_2}) \cdot [(\lambda - U_{\text{H}_2}) \cdot p]^{1/2}} \quad (50)$$

由式(50)和式(27)可推导出燃料利用率  $U_f$  与理想 Nernst 电压  $V_N$  之间的函数关系。由式(33)可知电流  $I$  与燃料利用率  $U_f$  成正比:

$$U_f = \frac{I}{n^{\text{el}} \cdot \dot{n}_{\text{F}} \cdot F} \quad (51)$$

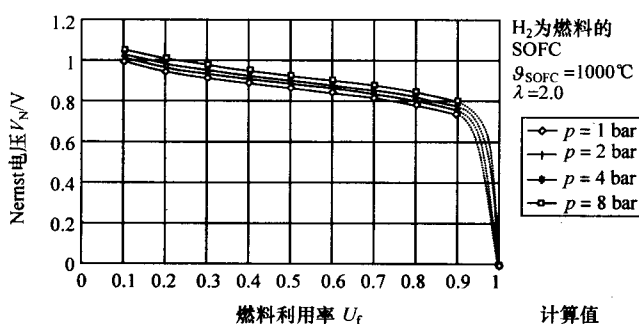
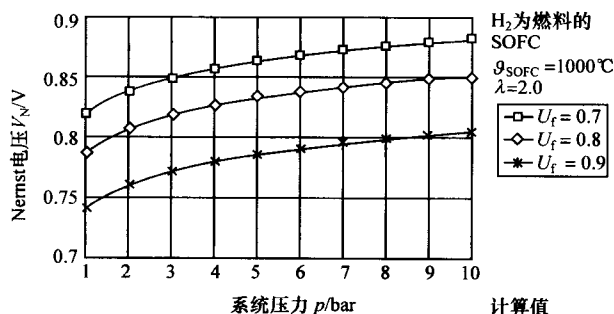
电子的数量取决于所用的燃料的种类(氢气为 2), Farady 常量  $F$  是一个常数值。进口燃料流量是影响燃料利用率  $U_f$  和电流  $I$  关系的唯一变量, 在进口处燃料流量相同的情况下, 任何伏安曲线都可用电压和燃料利用率的曲线来表示。

由式(50)和式(27)可知  $U_f \rightarrow 0$  时,  $V \rightarrow +\infty$ . 而  $U_f \rightarrow 1$  时,  $V \rightarrow -\infty$ . 在  $0 < U_f < 1$  范围内, SOFC 实际运行情况与理想气体模型计算结果相近; 这一模型可以评估不同的参数对 SOFC 的影响, 如系统的压力  $p$ , SOFC 的温度  $\theta_{\text{SOFC}}$ , 空气过流倍数  $\lambda$ , 燃料利用率  $U_f$ , Nernst 电压  $V_N$ 。

由图 3.4 可知, 在氢为燃料的 SOFC 系统中, 不同压力下, 燃料利用率对 Nernst 电压的函数关系, 空气的过流倍数和燃料电池的温度是固定的,  $U_f$  在 0.1~0.9 区间内, 则  $V_N$  的计算结果与理想气体模型接近, 但是虚线部分则为理想气体模型计算的理论结果。

SOFC 内在  $U_f$  为 0.1~0.9 的范围内, 不可逆混合使 Nernst 电压减少了 200mV 以上, 而系统的压力由 1bar 增加到 10bar, Nernst 电压增加约 70mV, 由式(27)和式(50)可知, Nernst 电压随着温度的升高而降低。

如在以后章节中所讨论的, 空气的过流倍数在整个系统的设计过程中是一个

图 3.4 燃料利用率  $U_f$  - 计算的 Nernst 电压  $V_N$  的曲线图 3.5 空气过流倍数  $\lambda$  - 计算的 Nernst 电压  $V_N$  的曲线

非常重要的参数,图 3.5 为 Nernst 电压作为空气过流倍数的函数,系统的压力  $p$  则为一参数。

增加空气过流倍数则轻微的增加 Nernst 电压,但空气过流倍数对 Nernst 电压的影响随着空气过流倍数的增大而减小,当空气的过流倍数大于 2 后,空气过流倍数的增大对 Nernst 电压不再产生实际的影响,在  $1 < \lambda < 2$  的范围内电压增加约为 30mV。电池的最大功率  $P_{\text{elmax}}$  是由出口处 Nernst 电压  $V_{\text{NO}}$  和电流  $I_0$  决定,而根据式(51)电流由燃料的利用率  $U_{f0}$  决定。

$$P_{\text{elmax}} = V_{\text{NO}} \cdot I_0 \quad (52)$$

图 3.6(左)说明了这一点。表明电池的功率由 Nernst 电压和燃料利用率决定。对于给定的物质流,由式(51)可知电流  $I$  与燃料利用率  $U_f$  成正比,因此在图 3.6 中  $I$  标记在括号内。图 3.6(右)大量的单电池串联在一起,导致电压  $V_N$  在 Nernst 曲线的积分时,每个电池的电压可以不同,但每个电池上的电流和燃料利用率一定是相同的,与单电池相比,电池的叠加增加了功率和效率。

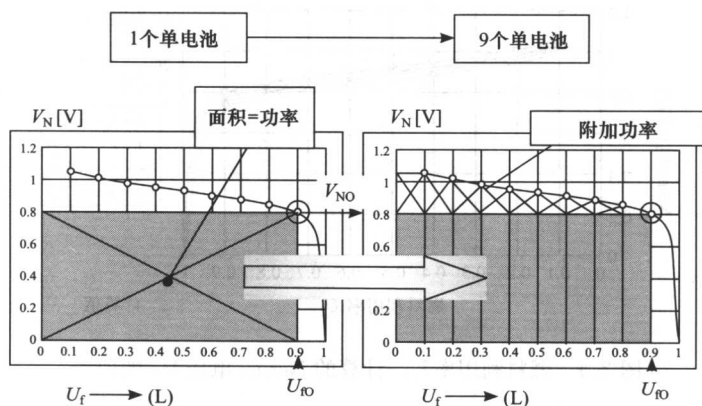


图 3.6 通过单个电池的叠加使效率增加

### 3.4 产生电和热的燃料电池的热力学定义

在包含如风机、热交换器等相关组件的实际 SOFC 系统的设计过程中,把 SOFC 看成一个发电的燃烧器模型是非常有帮助的(见图 3.7)。SOFC 可定义为一个由 SOFC 电池与消耗燃料气的燃烧器连接在一起的系统,电池堆的能量平衡对系统的冷却与供给过量的空气同时提出了必要的要求<sup>[2]</sup>。

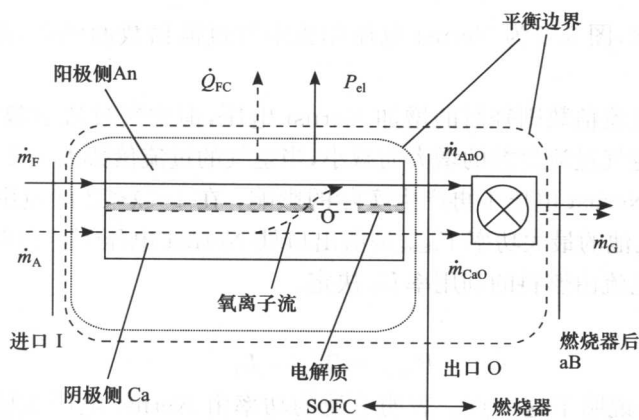


图 3.7 SOFC 模块的燃烧发电模型

这种系统一般有两种描述方法。最简单的方法就是从燃料 F 和空气 A 的进口 I 到燃烧器后尾气 G 的出口 aB 包括电池堆和相连的燃烧器的整个模块周围设



立一个平衡的边界。更详细的描述方法则是把从阳极 An 和阴极 Ca 的进口 I 到出口 O 之间的所有电池堆设立一个平衡边界。这种发电燃烧器的计算与燃气涡轮机燃烧器或锅炉燃烧器的计算是相似的。这种模型的质量流量的计算与普通的氧化反应的计算没有区别。由以上较为简单的描述方法的能量平衡可得

$$\dot{H}_{\text{FI}} + \dot{H}_{\text{AI}} = \dot{Q}_{\text{FC}} + P_{\text{el}} + \dot{H}_{\text{GaB}} \quad (53)$$

燃料总焓流量  $\dot{H}_{\text{FI}}$  也包括反应焓(或者技术术语低热值 LHV),  $\dot{H}_{\text{AI}}$  是进入电池的空氣焓流量。这两种焓流量必须等于电池模块输出的能量, 包括输出电功率  $P_{\text{el}}$ 、产生的热  $\dot{Q}_{\text{FC}}$  和尾气的焓流量  $\dot{H}_{\text{GaB}}$ 。由式(53)各自的质量流量和各自的相对焓流量  $h^*$  可得

$$m_{\text{FI}} \cdot (\text{LHV} + h_{\text{FI}}^*) + m_{\text{AI}} \cdot h_{\text{AI}}^* = \dot{Q}_{\text{FC}} + p_{\text{el}} + m_{\text{GaB}} \cdot h_{\text{GaB}}^* \quad (54)$$

有必要使用相对焓流量以便与标准态下的 LHV 匹配(1bar, 25℃)。相对焓流量定义如下

$$h^* = h(p, v) - h^0(1\text{bar}, 25^\circ\text{C}) \quad (55)$$

对于给定的排出热量  $-\dot{Q}_{\text{FC}}$ , 利用这些方程可以计算出所需要的空气过流倍数。反之, 对于给定的空气过流倍数所对应的排出热量  $-\dot{Q}_{\text{FC}}$ , 可以计算出所需要的冷却量。

如果只考虑电池堆, 需要用详细的模型和能量平衡来计算:

$$\dot{H}_{\text{FI}} + \dot{H}_{\text{AI}} = \dot{Q}_{\text{FC}} + P_{\text{el}} + \dot{H}_{\text{AnO}} + \dot{H}_{\text{CaO}} \quad (56)$$

如果电池堆消耗了所有的燃料, 那么式(56)与式(53)相同。进入的燃料的焓流量为

$$\dot{H}_{\text{FI}} = m_{\text{FI}} \cdot (\text{LHV} + h_{\text{FI}}^*) \quad (57)$$

进入的空氣的焓流量为

$$\dot{H}_{\text{AI}} = m_{\text{AI}} \cdot h_{\text{AI}}^* = m_{\text{FI}} \cdot \lambda \cdot \mu_{\text{AO}} \cdot h_{\text{AI}}^* \quad (58)$$

空氣的化学计量系数  $\mu_{\text{AO}}$  通过空氣质量流量和相应燃料气质量流量的化学计量关系来定义。需要总体考虑进入燃料的质量流量  $m_{\text{FI}}$  的所有能量平衡之间的关系。产生的热量是

$$\dot{Q}_{\text{FC}} = m_{\text{FI}} \cdot q_{\text{FC}} \quad (59)$$

产生的功率

$$P_{\text{el}} = m_{\text{FI}} \cdot p_{\text{el}} \quad (60)$$

燃料的利用率

$$U_{\text{f}} = 1 - \frac{m_{\text{FAAnO}}}{m_{\text{FI}}} \quad (11)$$

在阳极出口处的焓流量

$$\dot{H}_{\text{AnO}} = m_{\text{FI}} \cdot (1 - U_{\text{f}}) \cdot (\text{LHV} + h_{\text{FAAnO}}^*) + m_{\text{RG}} \cdot h_{\text{RGAnO}}^* \quad (61)$$

反应生成气(RG)的流量:

$$\dot{m}_{\text{RG}} = \dot{m}_{\text{FI}} \cdot U_f + \dot{m}_{\text{O}_2} = \dot{m}_{\text{FI}} \cdot U_f \cdot (1 + \mu_{\text{O}_2\text{O}}) \quad (62)$$

其中

$$\dot{m}_{\text{O}_2} = U_f \cdot \dot{m}_{\text{FI}} \cdot \mu_{\text{O}_2\text{O}} \quad (63)$$

阳极出口处的质量流量包括未反应的燃料和反应生成气的质量流量,反应生成气包括反应生成的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。其质量流量等于已反应燃料的质量流量和以离子形式通过电解质转移的  $\text{O}_2$  的质量流量。根据进入燃料质量流量和氧气的关系给出氧气的化学计量数  $\mu_{\text{O}_2\text{O}}$ 。最终我们可以得到阳极出口处的焓流量:

$$\dot{H}_{\text{AnO}} = \dot{m}_{\text{FI}} \cdot [(1 - U_f) \cdot (\text{LHV} + h_{\text{FAnO}}^*) + U_f \cdot (1 + \mu_{\text{O}_2\text{O}}) \cdot h_{\text{RGAnO}}^*] \quad (64)$$

在阴极出口处的热力学状态下,可以通过未反应空气的焓流量和转移到阳极的氧气的焓流量的差来计算阴极出口处的焓流量:

$$\dot{H}_{\text{CaO}} = \dot{m}_{\text{AI}} \cdot h_{\text{ACaO}}^* - \dot{m}_{\text{O}_2} \cdot h_{\text{O}_2\text{CaO}}^* \quad (65)$$

由式(58)和式(63)可将式(65)改写为

$$\dot{H}_{\text{CaO}} = \dot{m}_{\text{FI}} \cdot [\lambda \cdot \mu_{\text{AO}} \cdot h_{\text{ACaO}}^* - U_f \cdot \mu_{\text{O}_2\text{O}} \cdot h_{\text{O}_2\text{CaO}}^*] \quad (66)$$

由式(56)~式(66)可得到比生成热:

$$\begin{aligned} q_{\text{FC}} = & U_f \cdot \text{LHV} + h_{\text{FI}}^* - (1 - U_f) \cdot h_{\text{FAnO}}^* - p_{\text{el}} \\ & - U_f \cdot [\mu_{\text{O}_2\text{O}} \cdot (h_{\text{RGAnO}}^* - h_{\text{O}_2\text{CaO}}^*) + h_{\text{RGAnO}}^*] \\ & + \mu_{\text{LO}} \cdot [\lambda \cdot h_{\text{AI}}^* - \lambda \cdot h_{\text{ACaO}}^*] \end{aligned} \quad (67)$$

式(67)的使用是基于固定的空气过流倍数  $\lambda$ ,而  $\lambda$  是通过燃烧器后的氧传感器所控制的氧化反应进行调节。对于固定的排出热量  $q_{\text{FC}}$ ,冷却电池所需要的空气过流倍数  $\lambda$  可以由式(67)推出:

$$\begin{aligned} \lambda = & \frac{U_f \cdot [\text{LHV} - \mu_{\text{LO}} \cdot (h_{\text{RGAnO}}^* - h_{\text{O}_2\text{CaO}}^*) - h_{\text{RGAnO}}^*] + h_{\text{FI}}^*}{\mu_{\text{LO}} \cdot (h_{\text{ACaO}}^* - h_{\text{AI}}^*)} \\ & + \frac{-q_{\text{FC}} - p_{\text{el}} - (1 - U_f) \cdot h_{\text{FAnO}}^*}{\mu_{\text{LO}} \cdot (h_{\text{ACaO}}^* - h_{\text{AI}}^*)} \end{aligned} \quad (68)$$

### 3.5 SOFC 混合系统的热力学理论

图 3.1 中,如果电池模型的运行环境对周围环境不产生影响,则称之为可逆系统。如上所述我们假定  $U_f \rightarrow 0$ ,气流组分不混合,可以认为是可逆过程。图 3.8 给出一个满足这些要求的可逆燃料电池-热机系统。可逆空气热泵(HPA)和燃料热泵(HPF)将反应物空气和燃料气由环境状态( $T_0, p_0$ )转变到电池热力学状态( $T, p$ )。需要的热量是来自环境的能量和可逆热泵所提供的焓。燃料电池(FC)排放出尾气,所产生的热和对外做的功如式(5)所示。未混合的尾气通过可逆热机(HEG)由电池热力学状态( $T, p$ )转变到环境状态( $T_0, p_0$ )。热机 HEG 所能提供

的可逆功等于尾气在  $(T, p)$  状态所具有的焓。最终我们通过卡诺循环 CC 对 FC 和环境之间进行热管理。FC 可以与 CC 进行可逆的热交换, 就像前面讲到的 FC 可以和运行环境进行可逆的热交换, CC 的运行可视为一个  $\Delta^r S < 0$  的热机。

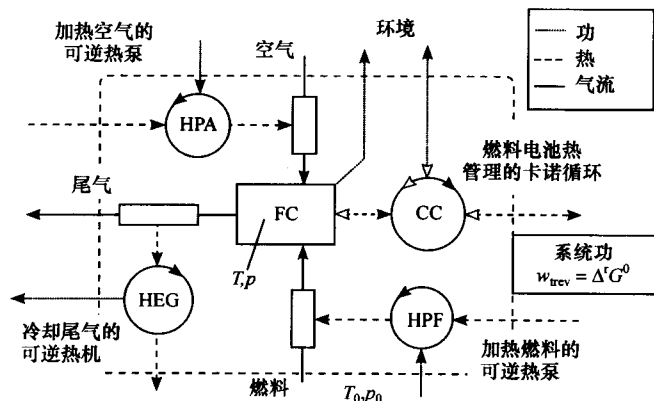


图 3.8 可逆燃料电池-热机混合系统

燃料电池做的可逆功：

$$w_{\text{FCrev}} = \Delta^r G = \Delta^r H - T_{\text{FC}} \cdot \Delta^r S \quad (5)$$

产生可逆热：

$$q_{\text{FCrev}} = T_{\text{FC}} \cdot \Delta^r S \quad (69)$$

燃料电池是卡诺循环的热源, 产生可逆热  $q_{\text{FCrev}}$ 。卡诺循环的可逆功定义为

$$w_{\text{CCrev}} = q_{\text{FCrev}} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{FC}}}\right) = T_{\text{FC}} \cdot \Delta^r S \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{FC}}}\right) \quad (70)$$

可逆热：

$$q_{\text{CCrev}} = q_{\text{FCrev}} \cdot \frac{T_0}{T_{\text{FC}}} = T_0 \cdot \Delta^r S \quad (71)$$

燃料热泵 HPF 必须提供可逆热  $q_{\text{HPFrev}}$  来加热燃料：

$$q_{\text{HPFrev}} = h_{\text{FFC}}^* = w_{\text{tHPFrev}} + q_{\text{HPFrev}} \quad (72)$$

燃料热泵 HPF 需要由可逆功  $w_{\text{tHPFrev}}$  和来自于环境的热  $q_{\text{HPFrev}}$  来提供能量, 其中可逆功  $w_{\text{tHPFrev}}$  等于燃料电池热力学状态下所具有的比焓  $e_{\text{FFC}}$ 。

$$w_{\text{tHPFrev}} = e_{\text{FFC}} = h_{\text{FFC}}^* - T_0 \cdot s_{\text{FFC}}^* = (h_{\text{FFC}} - h_{\text{F0}}) - T_0 \cdot (s_{\text{FFC}} - s_{\text{F0}}) \quad (73)$$

$$q_{\text{HPFrev}} = T_0 \cdot s_{\text{FFC}}^* \quad (74)$$

在式(73)的右边, 燃料电池在热力学状态下燃料的焓可以详细的计算, 相似过程用于空气可逆加热和尾气可逆冷却。空气可逆加热需要的功  $w_{\text{tHPArev}}$ ：

$$w_{\text{tHPArev}} = \mu_{\text{A}} \cdot e_{\text{AFC}} = \mu_{\text{A}} \cdot (h_{\text{AFC}}^* - T_0 \cdot s_{\text{AFC}}^*) \quad (75)$$

可逆热机为冷却尾气 G 做的功  $w_{\text{tHEGrev}}$ :

$$w_{\text{tHEGrev}} = -(\mu_A + 1) \cdot e_{\text{GFC}} = -(\mu_A + 1) \cdot (h_{\text{GFC}}^* - T_0 \cdot s_{\text{GFC}}^*) \quad (76)$$

可逆电池-热机系统做的总功定义为

$$w_{\text{tsystrev}} = w_{\text{tFCrev}} + w_{\text{tCCrev}} + w_{\text{tHPFrev}} + w_{\text{tHPArev}} + w_{\text{tHEGrev}} \quad (77)$$

由式(5)、(70)、(73)和式(75)~(77)可得

$$w_{\text{tsystrev}} = \Delta^r H^0 - T_0 \cdot \Delta^r S^0 = \Delta^r G^0 \quad (78)$$

任何燃料电池-热机系统的可逆功  $w_{\text{tsystrev}}$  都与燃料电池状态无关,它等于环境状态下反应的自由能  $\Delta^r G^0$  [3], 为便于讨论,将环境状态假定为标准状态。

有必要定义一个简化过程来进行进一步的分析,3种可逆热机 HPA、HPF 和 HEG 实际是通过冷却尾气来加热燃料气和空气,它们的总可逆功可以忽略。因此,如图 3.9 所示,简化过程是用回收热的热交换系统代替吸热的 HPF、HPA 和 HPG。但这一简化的参照循环通常是不可逆的<sup>[5]</sup>,这是因为在反应温度  $T$  下不同物质的不同的比热容,引起了反应焓  $\Delta^r H(T, p)$  的变化。用燃料电池少量余热来充分加热反应物,损失的这一部分热可在卡诺循环中进一步可逆利用。

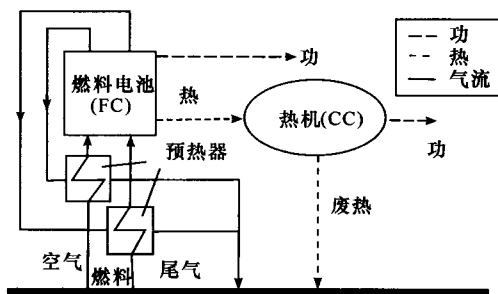


图 3.9 作为参照循环的简化燃料电池-热机混合系统

作为参照循环,简化的燃料电池-热机混合循环是一个可逆系统;对于氢气氧化反应,在  $1000^\circ\text{C}$  时,其偏差仅为  $-0.76\%$ 。图 3.10 描述了这一循环的应用。图 3.10 的左图描述了该参照循环系统的效率。系统的效率定义为

$$\eta_{\text{syst}} = \frac{\sum w_i}{\text{LHV}} \quad (79)$$

电池温度  $T_{\text{FC}}$  等于运行环境温度  $T$ , 后面将进行进一步的讨论。卡诺循环 CC 做的功  $w_{\text{tCC}}$  随着燃料电池温度  $T_{\text{FC}}$  升高而增加, 燃料电池产生的功  $w_{\text{tFC}}$  随着燃料电池温度  $T_{\text{FC}}$  升高而减小。这两种效应都能得到补偿; 系统功  $w_{\text{tsyst}}$  与电池的温度没有关系(或者在简化过程的情况下几乎是无关的); 燃料电池在这两种情况下可逆运行, 简化过程中卡诺循环不能可逆运行, 因为有一部分燃料电池的余热用来加热空气和燃料。通过这一非常简单的模型, 可以用焓效率来描述简化的燃料电池-热机

联合循环的实际运行状况。系统焓效率可定义为

$$\zeta = \frac{w_{\text{treal}}}{w_{\text{trev}}} \quad (80)$$

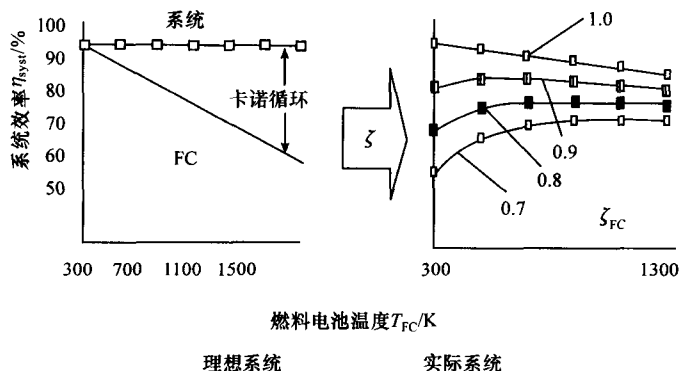


图 3.10 热机焓效率  $\zeta_{\text{HE}}=0.7$  的氢燃料  
电池-热机混合系统的理论和实际系统效率

众所周知,热机的焓效率在 0.7~0.8 之间。各种实际燃料电池的效率在 55%~65%之间,从热力学角度来看,电池运行温度  $T_{\text{FC}}$  对电池效率没有明显的影响<sup>[2]</sup>。低温运行的燃料电池显然没有很好利用潜功  $w_{\text{tFCrev}}$ ,真正的高温燃料电池则合理地利用了潜功。文献[5]提到氢燃料电池的焓效率,容易看出,SOFC 具有最高的焓效率。假定燃料电池未反应的燃料在等温燃烧器中燃烧,焓效率  $\zeta_{\text{FC}}$  则[式(80)]与总的燃料供给量有关,在这种情况下,燃料电池和等温燃烧器可看作一个整体(见图 3.7)。

图 3.10(右)给出了实际氢燃料电池-热机联合循环系统的效率  $\eta_{\text{sys}}$  与电池温度  $T_{\text{FC}}$  的函数关系。电池焓效率参数分别选择为 0.7、0.8、0.9、1。而热机的焓效率恒定为 0.7。

所有电池焓效率  $\zeta_{\text{FC}} < 1.0$  的系统,系统的效率  $\eta_{\text{sys}}$  随着电池温度  $T_{\text{FC}}$  的升高而增大,直至达到最大值。系统效率  $\eta_{\text{sys}}$  的最大值位置随着燃料电池焓效率值  $\zeta_{\text{FC}}$  的增大向燃料电池温度  $T_{\text{FC}}$  降低的方向移动。当燃料电池的焓效率值  $\zeta_{\text{FC}}$  为恒定值时,在系统最大值的区间内,改变燃料电池的运行温度  $T_{\text{FC}}$ ,系统的效率变化不大。在较低的燃料电池焓效率  $\zeta_{\text{FC}}$  和较低的运行温度  $T_{\text{FC}}$  下,卡诺循环的影响起着主导作用。

从这些方面来看,设计出系统效率约 80% 的燃料电池-热机混合循环是可能的<sup>[5]</sup>,这是美国能源部(US Department of Energy)1999 年以来长期目标<sup>[6]</sup>。为了降低热机和热交换器材料的成本,在系统效率最大值的区间尽可能降低温度。提

高燃料电池的温度  $T_{FC}$ , 系统效率  $\eta_{\text{sys}}$  没有明显的提高。

使用天然气或其他碳氢化合物则需要改变系统的设计, 因为用于 SOFC 电池的燃料需要进行预处理。为了计算简单, 在研究时天然气只考虑其主要成分甲烷。蒸汽吸热重整是碳氢化合物常用的一个重整工艺, 式(81)是甲烷的重整方程式, 式(82)是重整反应所需要的热量。



$$\Delta^{\circ}H(750^{\circ}\text{C})_{\text{ref}} = +14065.1 \text{ kJ/kg (基于 CH}_4\text{)} \quad (82)$$

在这一过程中, 必须提供热量来汽化加入的水, 显然, 可以利用燃料电池的余热。图 3.11 为基于图 3.9 的甲烷 SOFC 联合循环的一般模型, 尽可能简单地描述热力学对系统行为的影响<sup>[2,7,8]</sup>。

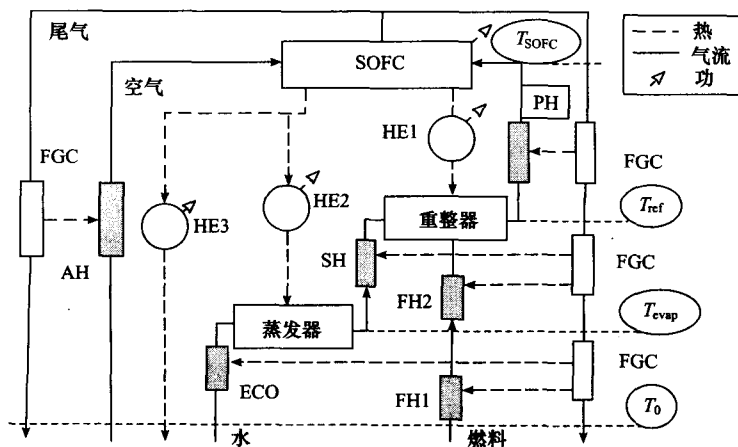


图 3.11 SOFC 系统一体化重整的工艺模型

该 SOFC 可看作一个焓效率由氢气作为燃料的 SOFC 和另一个由 CO 作燃料的 SOFC 并联运行的模型。由于所有含气体混合导致的不可逆效应使电池焓效率  $\zeta_{FC} < 1.0$ 。对于理解系统行为而言, 了解 SOFC 和其他组件不可逆性的原因并不重要。而重要的是单个电池单元中的热和功之间的关系, 以及热源和热汇之间的温度关系。SOFC 是燃料处理即重整和蒸发过程的热源, 比较它们的温度范围可发现

$$T_{FC} \geq T_{\text{ref}} > T_{\text{evap}} \quad (83)$$

这适合于任何 SOFC 系统。

不同温度之间可逆热传递是可能的, 因为 SOFC 可以作为两个卡诺循环的热源, 而重整器和蒸发器作为热汇。实际热机是: 运行于 SOFC 和重整器之间的热机 HE1, 运行于重整器和蒸发器之间的热机 HE2。热机的焓效率  $\zeta_{HE}$  [式(80)]描

述了这一可逆过程的不可逆性,如果 SOFC 余热在系统中没有被完全利用,最后必须引入运行于 SOFC 和环境状态之间的热机 HE3。尾气流被分成两个通道,在空气加热器 AH 中通过加热空气冷却了大部分尾气。节能器给参与重整反应的水加热,使其温度由环境温度  $T_0$  升高到蒸发温度  $T_{\text{evap}}$ ;蒸汽加热器给饱和蒸汽加热,使蒸汽温度从  $T_{\text{evap}}$  升高到重整温度  $T_{\text{ref}}$ ;燃料加热器 HF1 和加热器 HF2 给重整的反应物甲烷加热,使其温度从  $T_0$  升高到  $T_{\text{ref}}$ ;最后生成物加热器给重整生成物氢气和一氧化碳(加蒸汽)加热,温度由  $T_{\text{ref}}$  升高到  $T_{\text{SOFC}}$ ;所需要的热量由下面 4 个过程提供:第二通道尾气温度从  $T_{\text{SOFC}}$  降低到排出废气温度释放的热量(废气温度要大于环境温度  $T_0$ )、SOFC 直接提供的热量(对 PH)、HE1 的废热提供的热量(对  $T < T_{\text{ref}}$ )和 HE2 的废热提供的热量(对  $T < T_{\text{evap}}$ )。如果燃料电池的余热不能够满足蒸发和重整的需要,对重整工艺来说就必须增加一个辅助燃烧器,图 3.11 并没有画出燃烧器。用效率  $\eta$  可以描述任何实际的加热过程(热交换器,燃烧器)。

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{\text{used}}}{\dot{Q}_{\text{supplied}}} \quad (84)$$

这个系统( $T_{\text{SOFC}} = T_{\text{ref}}$ )模型包括 SOFC 的内部重整;如果用燃烧器代替热机 HE1,那么这个模型就包括外部重整。使用表 3.2 所列出的参数可以分析这两个系统。将水的过量系数固定为 2 以避免结焦<sup>[9]</sup>。

表 3.2 用于分析 SOFC-热机混合循环的标准参数

SOFC 温度 $T_{\text{SOFC}}$	900℃	水过量系数 $n_w$	2
重整器温度 $T_{\text{ref}}$	750℃	SOFC 焓效率 $\zeta_{\text{SOFC}}$	0.60
蒸发器温度 $T_{\text{evap}}$	200℃	热机焓效率 $\zeta_{\text{HE}}$	0.70
环境温度 $T_0$	25℃	空气加热器效率 $\eta_{\text{AH}}$	0.90
空气过流倍数 $\lambda$	2	热交换器效率 $\eta_{\text{HEX}}$	0.98

文献[7,8]对一体化重整和外部重整的燃料电池的联合循环效率进行了计算和比较,带有外重整的系统可达到的系统效率与带有一体化重整系统的系统效率相比大约低 5%~7%,外部重整和一体化重整工艺之间的差别是由于对系统内部 SOFC 余热利用不同所引起的,外部重整器使用外部燃烧器产生附加熵增,这增加了由热源 SOFC 和热汇环境运行的热机 HE3 的有用热,因此增加了系统的余热,外部重整器不能利用 SOFC 的余热,且不能像一体化重整中那样实现熵循环。在热传递过程中,内部重整的 SOFC 温差不足以用来发电,导致与一体化重整相比,内部重整的系统效率  $\eta_{\text{AH}}$  稍有减少。

在实际条件下,空气加热器的使用,对内部重整的 SOFC 联合循环的性能产生重要影响。空气过流倍数  $\lambda$  和空气加热器[式(83)]的效率  $\eta_{\text{AH}}$  是主要的设计和

运行参数,图 3.12 给出了不同空气加热器效率  $\eta_{AH}$  下,系统效率  $\eta_{syst}$  和空气过流倍数  $\lambda$  的函数关系。由基本化学热力学可知,焓变  $\Delta^r G$ 、电池的可逆功  $W_{tFCrev}$  [式(5)]和系统的可逆功  $W_{tsyst}$  [式(78)]与空气过流倍数  $\lambda$  无关,因此空气加热器效率  $\eta_{AH}=1$  时,系统效率  $\eta_{syst}$  和空气过流倍数  $\lambda$  无关,验证了该模型。对于  $\eta_{AH}<1$  的系统,系统效率  $\eta_{syst}$  随着空气过流倍数  $\lambda$  增大而降低,空气加热器效率  $\eta_{AH}$  对系统效率  $\eta_{syst}$  的影响随着空气过流倍数  $\lambda$  增大而增大,图 3.12 给出了空气加热器效率  $\eta_{AH}=0.85$  时的系统性能。

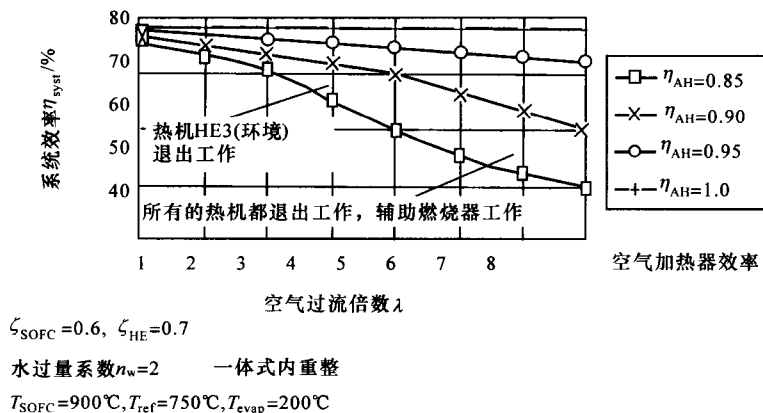


图 3.12 空气过流倍数和空气加热器的传热效率对 SOFC-热机混合循环的系统效率的影响

开始时系统的效率随着空气过流倍数  $\lambda$  的增大而缓慢减小,为了补偿增大的热损耗,热机 HE3 做的功就减小,其他热机满负荷运行。当空气过流倍数  $\lambda$  约为 3 时,由于没有足够的可利用热,热机 HE3 退出工作,系统效率  $\eta_{syst}$  快速下降。空气过流倍数  $\lambda$  在 3~6 之间,SOFC 的总余热必须提供给分别运行于 SOFC 与重整器之间热机 HE1 和蒸发器与重整器之间的热机 HE2,并补偿空气加热器增加的热损耗,这就使得增大空气过流倍数  $\lambda$ ,减少了热机 HE1 和热机 HE2 所做的功,使得系统效率  $\eta_{syst}$  快速下降。空气过流倍数  $\lambda>6$  时,没有任何热机工作,如图 3.12 所示,系统的效率值下降到 50% 以下,则需要由辅助燃烧器来补偿更多的热损耗(随着空气过流倍数增加而增大)。这些结果表明了空气加热器系统中充分的利用余热和避免过高的空气过流倍数  $\lambda$  对系统效率都非常重要。

热机 HE1、HE2、HE3 的焓效率  $\zeta_{HE1}$ 、 $\zeta_{HE2}$ 、 $\zeta_{HE3}$  都对系统效率  $\eta_{syst}$  有影响,图 3.13 给出了在不同的热机焓效率下,系统效率  $\eta_{syst}$  与焓效率的曲线。如果热机 HE3(热汇环境)的焓效率  $\zeta_{HE3}$  在 0~1 之间变化,系统效率  $\eta_{syst}$  的最大变化量约为 9%;如果热机 HE2(热汇重整器)的焓效率  $\zeta_{HE2}$  在 0~1 之间变化,系统效率  $\eta_{syst}$  的最大变化量约为 2%,如果热机 HE1(热汇蒸发器)的焓效率  $\zeta_{HE1}$  在 0~1 之间变化,系统效率  $\eta_{syst}$  的最大变化量约为 8%。这种数量级的差异反映了燃料电池和热



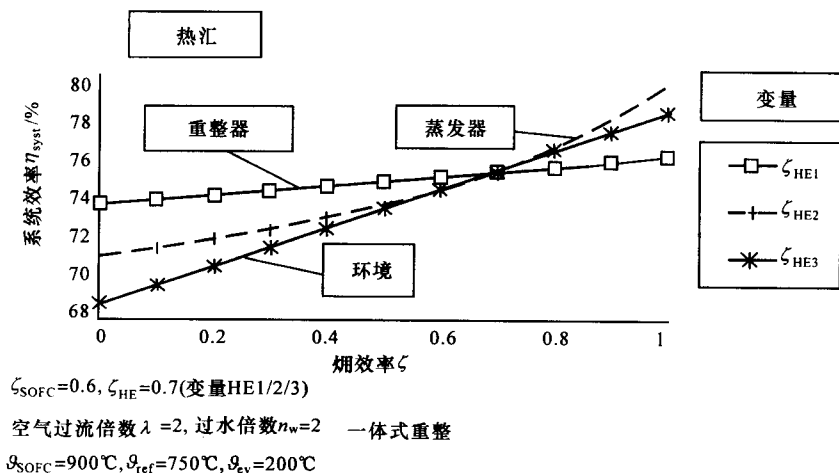


图 3.13 热机结构对 SOFC-热机混合循环的系统效率的影响

汇之间各自温度的差异,这一结果表明为实现高效率,一体化内部重整的熵循环比热机 HE1 发电更重要。但是 SOFC 和蒸发器之间热机具有很高的焓效率,也是特别重要的。热机 HE2 的焓效率  $\zeta_{\text{HE2}}$  变化引起系统效率  $\eta_{\text{syst}}$  的变化,与热机 HE1 和 HE3 焓效率  $\zeta_{\text{HE1}}, \zeta_{\text{HE3}}$  的变化所引起的系统效率  $\eta_{\text{syst}}$  的变化相比并不是我们所期望的。

如果从燃料电池提供给蒸发器或者重整器余热的量来看,这就不难理解了。可以获得必要的余热  $Q_{\text{SOFC}}$  来维持热机 (HE1, HE2=HE<sub>process</sub>) 运行,并为重整或者蒸发过程提供所需要的热  $Q_{\text{process}}$ 。

$$Q_{\text{SOFC}} = \frac{Q_{\text{process}}}{1 - \zeta_{\text{HEprocess}} + \zeta_{\text{HEprocess}} \cdot T_{\text{process}}/T_{\text{SOFC}}} \quad (85)$$

这一结果是由热机的焓效率  $\zeta_{\text{HEprocess}}$  和热汇的温度  $T_{\text{process}}$  与热源的温度  $T_{\text{SOFC}}$  ( $T$  的单位为 K) 之间的关系确定的。表 3.2 给出了在蒸发器情况下,  $T_{\text{process}}/T_{\text{SOFC}}$  约为 0.4,而在重整器情况下的  $T_{\text{process}}/T_{\text{SOFC}}$  约为 0.9。阳极尾气再循环是给重整器提供蒸汽的另外一种途径。

### 3.6 电池混合系统的设计原理

图 3.9 和图 3.11 给出的过程模型可以通过不同的热机来实现。图 3.14 给出了一个例子。尾气或电池堆的热可以作为热源。显然,燃气轮机 (GT) 或废热蒸汽锅炉循环可以利用尾气余热。从整个系统来看,图 3.14 的虚线表示了这两种直接利用电池余热情况。基于独立工艺流程的卡诺循环的不同循环是电池堆直接冷却的另一种途径。

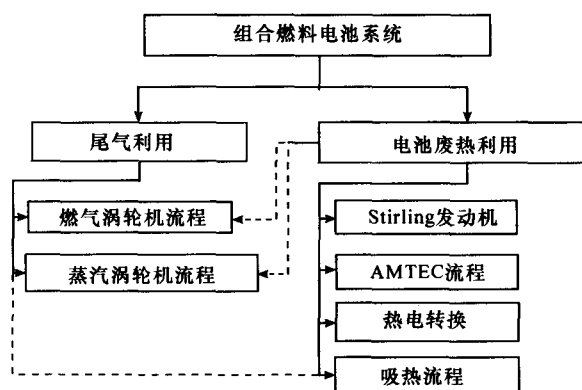


图 3.14 燃料电池-热机混合循环的可能性

最新研究状况是采用 Stirling 发动机冷却电池堆<sup>[10]</sup>,将来可使用 AMTEC 工艺把热能转换成电能<sup>[11]</sup>。在小型单元中用热能来发电,这种热电转换是可能的,例如在国防应用中<sup>[12]</sup>。对于电气系统整合,选择后两种形式直接发电是非常值得关注的。最终,根据热力学第二定律,更进一步的选择技术就是利用电池的熵。在一定温度下,任何吸热过程都有热传递,因此也需要提供一定的熵<sup>[13]</sup>。这一热力学过程需要的熵值不同于房间采暖提供的热量,热交换和保温越好房间采暖所需的热量将明显减少,无论如何,对于房间取暖来说热电联供都是一个好的方案。

对于高效发电而言,SOFC/GT 系统是令人感兴趣的<sup>[14~16]</sup>。如图 3.12 所示,在 SOFC/GT 系统中的 SOFC 任何好的冷却方法都必须避免较高的空气过流倍数。图 3.15 给出几种可能的方案。SOFC 模块可以分成几个子模块,SOFC 模块的热是通过冷却第一子模块的尾气至下一个子模块阴极进口温度来吸收的,下一个子模块是一燃气涡轮发电机。中间膨胀(INEX)在不断进行,直至最后一个燃气涡轮机提供余热给加热空气和燃料的热交换器(HEX)为止。

另外的冷却方法是由外冷却器(EXCO)来冷却 SOFC,EXCO 是通过加热空气和燃料气来冷却尾气。

SOFC 模块是燃气轮机循环的热源,像在一般模型中一样,尾气加热了空气。完整的燃气加热器可以通过辐射来加热,而完整的空气加热器与冷却一起为 SOFC 提供了一个最佳的温度范围,同时也避免了不希望的热应力。图 3.15 给出了 INEX 和 EXCO 之间的主要差异。表 3.3<sup>[17,18]</sup>是 INEX 和 EXCO 设计的对比。

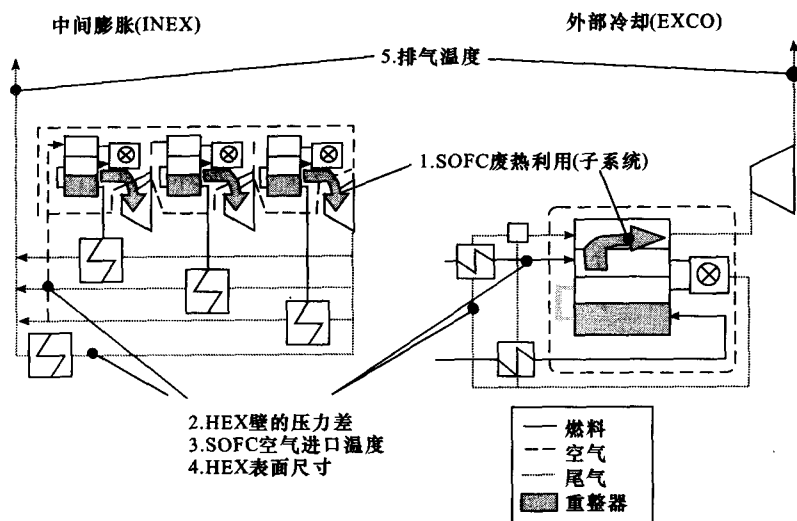


图 3.15 SOFC 模块的 GT 循环冷却方法

表 3.3 INEX 和 EXCO 设计的对比

	INEX	EXCO
(1) SOFC 废热利用(子系统)	2— $n$ 压力水平(系统)	1 个压力水平(系统)
(2) HEX 壁压力差	最大压力差	仅有压力降
(3) SOFC 中空气进口温度的限制	燃气轮机出口温度	SOFC 温度
(4) HEX 表面积	最低至外界环境系统的 1/2.5	最低至外界环境系统的 1/7
(5) 排气温度	约 200℃	500~600℃

(1) EXCO 设计中,可在一个压力水平内利用余热;而对于 INEX 设计系统压力水平为  $n$  个,这取决于阴极允许的温度差。INEX 压力水平的数量等于带压子系统的压力。

(2) INEX 设计的最大压力就是空气加热器的热交换器壁上的压力差,而对 EXCO 设计仅仅是模块的压降。

(3) 在 EXCO 设计中,燃料电池模块空气进口温度受 SOFC 出口模块温度的限制,而在 INEX 设计中,受燃气轮机出口的温度的限制。

(4) 单侧带压 INEX 设计的热交换器表面积是外界环境条件下的 1/2.5;但是双侧带压 EXCO 设计的热交换器的表面积则最小只有外界环境条件下的 1/7。

(5) 类似于 EXCO 设计,带有两个涡轮增压 INEX 设计的电效率大约为 70%<sup>[19]</sup>。INEX 设计的排气温度大约为 200℃,而根据不同的参数 EXCO 设计的排气温度大约为 500~600℃。

EXCO 设计和诸如 Cheng 循环的蒸汽轮机循环有很大的发展潜力。这一组合的电效率大约是 75%<sup>[20]</sup>。EXCO 设计的最初研究<sup>[20]</sup>包括在 SOFC 模块内部带有附加热交换器的再热循环。这一设计似乎太复杂。在带有小热交换器和一个压力水平下, EXCO 设计的优势是减少一步工序过量空气; INEX 设计的优势是它能提供为了进行再次 GT 热循环而需要的简单级联 GT 循环。通过比较两种设计能看出, 将两者的优势联合起来会更有优势。这样就产生了蒸汽轮机(ST)和再热式 SOFC/GT 循环组合的方案, 这一组合可以得到略高于 80% 的效率, 这一效率与计算的效率相同<sup>[21]</sup>。

### 3.7 小 结

从热力学的角度可以理解 SOFC 的能量转化过程, 可逆过程行为的理论研究对于帮助理解复杂系统有很高的实用价值。燃料电池的可逆功被定义为反应的自由能或 Gibbs 自由能。假定在理想气体状态下, 由 Gibbs 自由能很容易得到 Nernst 电压的方程。从电效应的角度, 电流与已消耗燃料的摩尔流量成线性关系, 可逆功和可逆电压成线性关系; 要把热力学数据和电学数据结合到一起, 只能用功率或热流量而不能用工或热, 这是因为热力学以物质的质量传输作为研究的基础, 而电学则以电荷传输为研究对象。

不可逆损失会引起实际过程和可逆过程之间的差异, 这些损失可用不可逆熵增来描述和量化, 对欧姆损失的研究表明了 SOFC 中不可逆熵增要小于在其他低温燃料电池中的不可逆熵增, 这是由高温下低散失热的不可逆熵增引起的。反应物和反应生成物的不可逆混合产生了不可逆熵增, 同时减小了电池电压。分析燃料利用率可以获得 Nernst 电压的变化。

在实际过程中, 并不是所有的燃料都能在燃料电池内完全反应, 把 SOFC 电池堆看成一个发电的燃烧器以便于它整合到系统模型中。利用过量的空气对电池堆进行冷却。

SOFC 与热机的结合提供了相当高的电效率。任何实际的 SOFC 与热机组合都是基于可逆系统模型, 为了分析 SOFC 与热机组合的设计原理, 我们一般使用简化的系统来研究。必须认识到燃料电池的热源是燃料电池本身而不是燃料电池的尾气; 由于燃料电池的热为嵌入式燃料处理器提供一定量的熵增, 燃料处理的集成对于获得高的效率是另一个重要的因素。这些熵增用于重整反应, 而不必传输到环境中浪费掉。

## 参考文献

- [1] K. Wark, *Advanced Thermodynamics for Engineers*, McGraw-Hill, New York (1995).
- [2] W. Winkler, *Brennstoffzellenanlagen*, Springer Verlag, Berlin (2002).
- [3] W. Winkler, *Brennstoff-Wärme-Kraft*, **46** (1994) Heft 7/8, pp. 334–340.
- [4] U. Bossel, Facts and figures, Final report on SOFC Data, IEA Programme of R, D&D on Advanced Fuel Cells, Annex II: Modelling & Evaluation of Advanced SOFC, Swiss-Federal Office of Energy; Operating Agent Task II, Berne, April 1992.
- [5] W. Winkler, *Brennstoff-Wärme-Kraft*, **45** (1993) Heft 6, pp. 302–307.
- [6] M. C. Williams, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 3–9.
- [7] W. Winkler, in *Proceedings of the First European SOFC Forum*, ed. Ulf Bossel, Switzerland, 1994, pp. 821–848.
- [8] W. Winkler, in *Proceedings 2nd International Fuel Cell Conference*, Kobe, Japan, 1996, pp. 397–400.
- [9] A. Gubner, *Grundlagen der Modellbildung für die Methanbildung in Hochtemperaturbrennstoffzellen*, Thesis, University of Applied Sciences, Hamburg (1992).
- [10] 10th International Stirling Engine Conference 2001 (10th ISEC), 24–26. September 2001, Osnabrück, VDI Gesellschaft für Energietechnik.
- [11] J.-M. Tournier, M. S. El-Genk and L. Huang, *Experimental investigations, modeling, and analysis of high-temperature devices for space applications*. Final Report, AFRL-VS-PS-TR-1998-1108. (US) Air Force Research Laboratory, Kirkland Air Force Base, January 1999.
- [12] R. J. Nowak, *A DARPA Perspective on Small Fuel Cells for the Military*. Solid State Energy Conversion Alliance (SECA) Workshop, Arlington, VA, 29 March 2001.
- [13] R. Kikuchi, K. Sasaki and K. Eguchi, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 214–223.
- [14] M. C. Williams and C. M. Zeh, *Workshop on Very High Efficiency Fuel Cell/ Gas Turbine Power Cycles*. US Department of Energy – Office of Fossil Energy, Morgantown Energy Technology Center, 1995.
- [15] R. A. George, *Journal of Power Sources*, **86** (2000) 134–139.
- [16] M. Koyama, H. Komiyama, K. Tanaka and K. Yamada, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 234–243.
- [17] W. Winkler, in *Proceedings of the 3rd European SOFC Forum*, ed. P. Stevens. Switzerland, 1998, pp. 525–534.

- [18] W. Winkler, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, 1999, pp. 1150–1159.
- [19] W. G. Parker and F. P. Bevc, in *Proceedings 2nd International Fuel Cell Conference*, Kobe, Japan, 1996, pp. 275–278.
- [20] W. Winkler, *Brennstoff-Wärme-Kraft*, **44** (1992) Heft 12, pp. 533–538.
- [21] W. Winkler and H. Lorenz, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 413–420.

## 第 4 章 电 解 质

Tatsumi Ishihara, Nigel M. Sammes 和 Osamu Yamamoto

### 4.1 引 言

SOFC 的电解质,要求在工作温度范围内,氧化和还原气氛中都必须具有较好的稳定性,要有足够高的离子电导率和非常低的电子电导率。此外,电解质还要能够制备成高强度的致密薄膜。迄今为止,具有萤石结构的稳定氧化锆,尤其是氧化钇稳定氧化锆,是公认的最好的 SOFC 电解质材料。另外,一些具有萤石结构的氧离子导体,如掺杂氧化铈,也可以作为 SOFC 电解质材料,特别适用于较低温度(600~800℃)下工作。最近,还发现了许多其他的材料也具有良好的离子电导率,包括钙钛矿、钙铁石和六方晶系的氧化物。本章首先介绍萤石型结构电解质的基本原理及实际应用情况,继而讨论钙钛矿型和其他离子型导体的结构和特性。

### 4.2 萤石结构的电解质

19 世纪 90 年代,Nernst<sup>[1]</sup>首次发现了含有 15%(质量分数)Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZrO<sub>2</sub> (氧化钇稳定氧化锆或 YSZ)具有氧离子传导性。1937 年 Baur 和 Preis<sup>[2]</sup>用这种材料作电解质制备了第一个 SOFC。从此以后,人们对多种氧化物体系作为 SOFC 电解质的可行性进行研究。1970 年,Etsell 和 Flengas<sup>[3]</sup>对固体氧化物电解质作了详实的评述,最近 Minh 和 Takahashi<sup>[4]</sup>分析了几种材料的电导率数据。图 4.1 列出了几种氧化物的离子电导率与温度的关系,由图可知,YSZ 绝对不是最好的氧离子导体。

铈基氧化物的电导率最高<sup>[5]</sup>,并且也有一些其他形式的氧化物优于 YSZ<sup>[6]</sup>,特别是在 600℃以下时。但是这些氧化物也存在其他问题,例如较高的电子电导、价格高、不易加工等。根据结构可以把这些能够作为电解质的氧化物归为两类:一是这里要讨论的 YSZ 类萤石型结构;二是在 4.6 节中要讨论的镓酸镧类钙钛矿型结构。

萤石型结构是指阳离子形成的面心立方排列,阴离子占据所有的四面体间隙,并存在大量八面体空位。因此,它是一种开放型结构,可以实现快速离子扩散。纯 ZrO<sub>2</sub> 在高温时呈现萤石型结构,当加入二价或三价阳离子(也就是可变价离子)

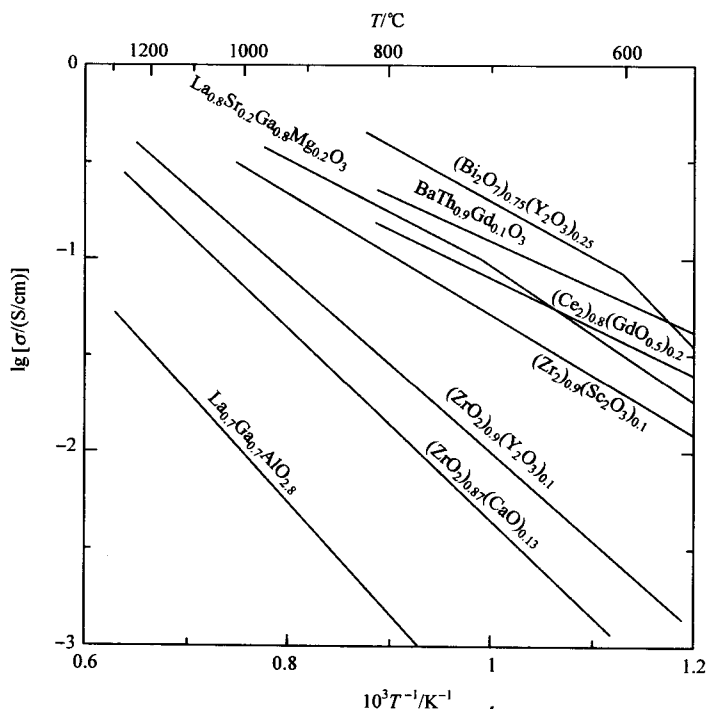
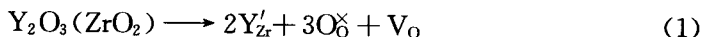


图 4.1 不同氧离子导体电导率与温度的关系

时,如 Ca 或 Y,在低温下就可以获得稳定的萤石结构。纯  $\text{CeO}_2$  始终是萤石型结构。通过氧离子空位和间隙氧离子实现氧离子传导。纯净化合物中,内部缺陷由热力学平衡决定,而变价掺杂物的存在产生了外部缺陷。为保持电中性,离子化合物中通过掺入可溶性变价离子来提高离子缺陷浓度<sup>[7]</sup>。在纯  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  中,由于氧离子空位浓度和间隙氧离子浓度低,因此电导率也很低。但是当加入  $\text{Y}_2\text{O}_3$  类掺杂剂后,电导率将提高。

$\text{Y}_2\text{O}_3$  在萤石结构  $\text{ZrO}_2$  中的固溶情况可用 Kroger-Vink 符号写成缺陷方程<sup>[8]</sup>



加入一个  $\text{Y}_2\text{O}_3$  分子可产生一个氧空位。空位的浓度由电中性平衡条件决定,如:  $2[\text{Y}'_{\text{Zr}}] = [\text{V}^{\times}_\text{O}]$ , 可以看出,氧空位的浓度与掺杂量呈线性关系。离子的电导率  $\sigma$  可表示为

$$\sigma = en\mu \quad (2)$$

式中,  $n$  表示氧离子空位迁移数;  $\mu$  为迁移率;  $e$  是电荷量。对于氧离子导体,如掺杂的  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ , 由式(2)得到式(3),  $[\text{V}^{\times}_\text{O}]$  为氧离子空位迁移分数,  $[\text{V}^{\times}_\text{O}]^{-1}$  为未



被占据的氧离子空位分数。离子要通过晶体,需要克服尽可能小的阻力进入未被占据的等价空位位置,因此

$$\sigma = A/T[V_{\text{O}}]([V_{\text{O}}]^{-1})\exp(-E/RT) \quad (3)$$

式中,  $E$  为电导活化能;  $R$  为摩尔气体常量;  $T$  为热力学温度;  $A$  为前指数因子<sup>[9]</sup>。掺杂氧化锆和掺杂氧化铈的电导率是掺杂浓度的函数,并且在某一特定浓度表现出最大值。然而,出现最大值的浓度往往比式(3)计算的浓度要低许多。图 4.2 给出了 Arachi 等<sup>[10]</sup>对  $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  ( $M=\text{Sc}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}$  或  $\text{Eu}$ ) 体系的研究结果。

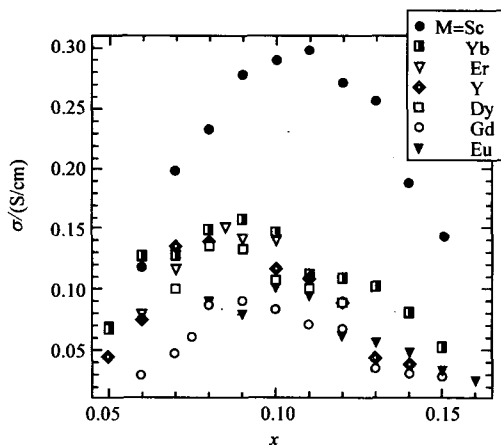


图 4.2 1000℃时  $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  体系电导率与组成的关系

Baker 等<sup>[11]</sup>和 Hohnke<sup>[12]</sup>试图采用 Carter 和 Roth<sup>[13]</sup>根据结构效应提出的最邻近和次邻近配位体模型来解释上述电导行为。 $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  体系<sup>[10]</sup>中,1000℃时最高电导率的掺杂浓度与掺杂离子半径的关系如图 4.3 所示。具有最高电导率的掺杂浓度随掺杂离子半径的增加而降低。半径较大的  $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  两种掺杂剂的极限掺杂量为 8%(摩尔分数)。 $\text{Sc}^{3+}$  与  $\text{Zr}^{4+}$  的半径最接近,因此掺杂  $\text{Sc}^{3+}$  时电导率最高,且最高掺杂量对应最大电导率。在  $\text{CeO}_2$  体系中也存在着类似的电导率与掺杂量的关系。掺杂 10%(摩尔分数)的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  或 4%(摩尔分数)的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,可以得到最大的电导率。氧离子空位的扩散受到弹性应变能的影响,而弹性应变能与基体和所掺杂阳离子之间的尺寸不匹配有关<sup>[14]</sup>。

Nowick<sup>[15]</sup>、Kilner 和 Steele<sup>[16]</sup>强调了  $\text{CeO}_2$  中由氧离子空位  $V_{\text{O}}$  和变价阳离子  $M'_{\text{Ce}}$  间相互作用形成缺陷对的重要性,



和



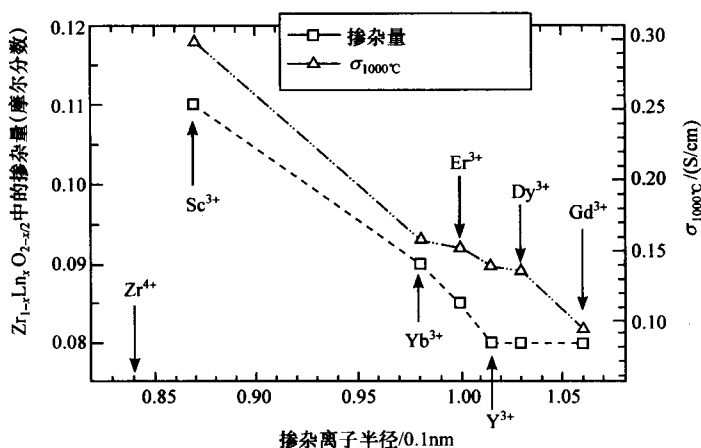


图 4.3  $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  体系中对应最高电导率的掺杂量  
与掺杂阳离子半径的关系

Manning 等<sup>[17]</sup>提出,由于  $M'_{\text{Ce}}$  为随机分布,更容易形成  $(V_{\text{O}}M'_{\text{Ce}})$ 。Kilner 和 Brook<sup>[14]</sup>指出在低温下缔合离子键合焓效应严重影响自由空位的数量。在低温下离子几乎完全缔合,因此

$$[V_{\text{O}}M'_{\text{Ce}}] \gg [V_{\text{O}}] \quad (6)$$

和

$$[V_{\text{O}}] = (B/T)\exp(-E_a/RT) \quad (7)$$

式中,  $E_a$  为缔合键能;  $B$  是常量。Kilner<sup>[18]</sup>还指出,不论是计算值还是实验值,缔合焓都与掺杂离子半径相对应。在  $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  体系中,  $E_a$  的实验值<sup>[19]</sup>和计算值<sup>[20]</sup>如图 4.4 所示。当掺杂离子半径与基体离子半径接近时,缔合焓最小,因为此时的点阵弹性应变能最小。Kilner 进一步预测这是一种普遍效应,广泛存在于所有受主-掺杂氧化物中。

Arachi 等<sup>[10]</sup>报道了  $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  体系中缔合焓与掺杂离子半径关系。式(3)中传导活化能  $E$  表示为迁移焓  $E_m$  与缔合焓  $E_a$  之和,即

$$E = E_m + E_a \quad (8)$$

在高温下  $(V_{\text{O}}\text{-}M'_{\text{Zr}})$  复合体完全分离为自由的  $V_{\text{O}}$  和  $M'_{\text{Zr}}$ 。  $V_{\text{O}}$  的浓度等于掺杂  $M^{3+}$  的总浓度,与温度无关。因此可以从高温时电导率随温度变化的斜率来估算迁移焓  $E_m$ , 可以从高温和低温时斜率的差来计算缔合焓。图 4.5 给出了 1000°C 时、所对应的电导率下,离子迁移焓、缔合焓与掺杂离子半径的关系。

因为  $\text{Sc}^{3+}$  与  $\text{Zr}^{4+}$  的离子半径最接近,所以  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂的  $\text{ZrO}_2$  具有最低的迁移焓和最高的缔合焓。迁移焓随着掺杂离子半径的增加而增加。与基体  $\text{Zr}^{4+}$  尺寸不同的掺杂离子导致了更高的迁移焓,这是因为阳离子点阵中由尺寸差异产生的

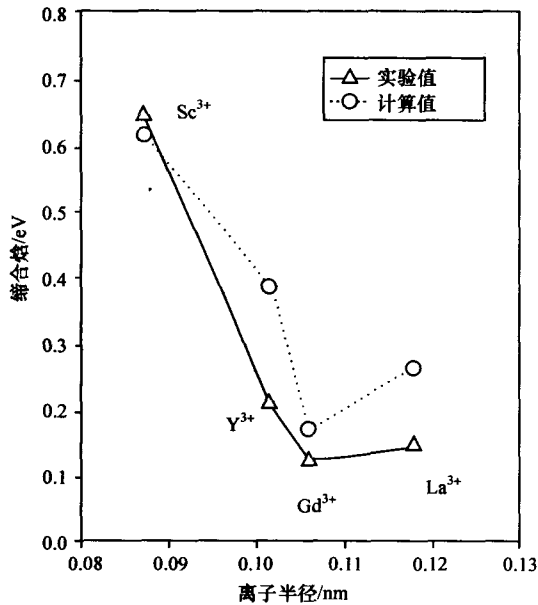


图 4.4 掺杂氧化锆中,氧离子电导空位缔合焓的计算值和实验值与掺杂离子半径的关系

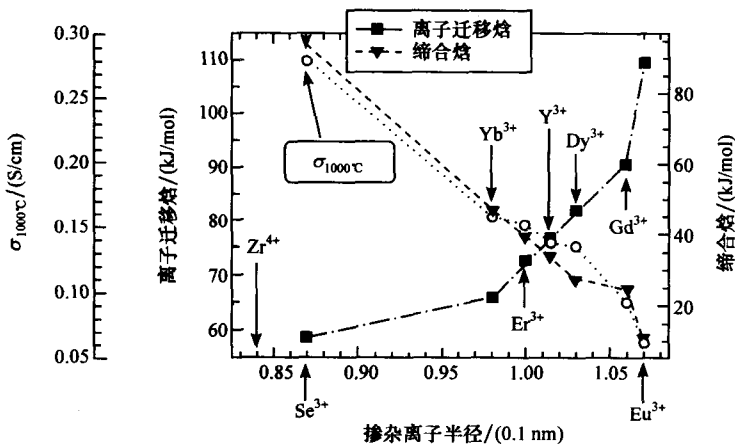


图 4.5 离子迁移焓和缔合焓与掺杂离子半径的关系

弹性应变能所致。另一方面,氧离子空位与掺杂阳离子间的缔合焓随掺杂阳离子半径的增大而减小。Butler 等<sup>[21]</sup>计算出了掺杂氧化锆的缔合键能,并将其定义为孤立缺陷结合在一起时的总能量。 $(V_{\text{O}} Y'_{\text{Zr}})$  和  $(V_{\text{O}} \text{Gd}'_{\text{Zr}})$  的计算值分别是 27kJ/mol 和 16kJ/mol。 $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  体系中,实验值和计算值非常

吻合,氧离子电导率最大值出现在与基体阳离子半径最接近的掺杂固溶体中。

下面将分别讨论两种最常用的萤石结构电解质材料  $\text{ZrO}_2$  基和  $\text{CeO}_2$  基氧化物的性质及其制备工艺。

### 4.3 氧化锆基氧离子导体

$\text{ZrO}_2$  有 3 种晶型。在室温下为单斜相,  $1170^\circ\text{C}$  以上呈现四方相,  $2300^\circ\text{C}$  以上转变为立方相。在其中加入适量的添加剂,例如  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 就可以在室温下形成稳定的萤石相和四方相,使氧空位浓度增加。Yashima 等<sup>[22]</sup>总结了掺杂氧化锆体系的相图,包括  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  体系<sup>[23]</sup>(见图 4.6)和  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  体系<sup>[24]</sup>。

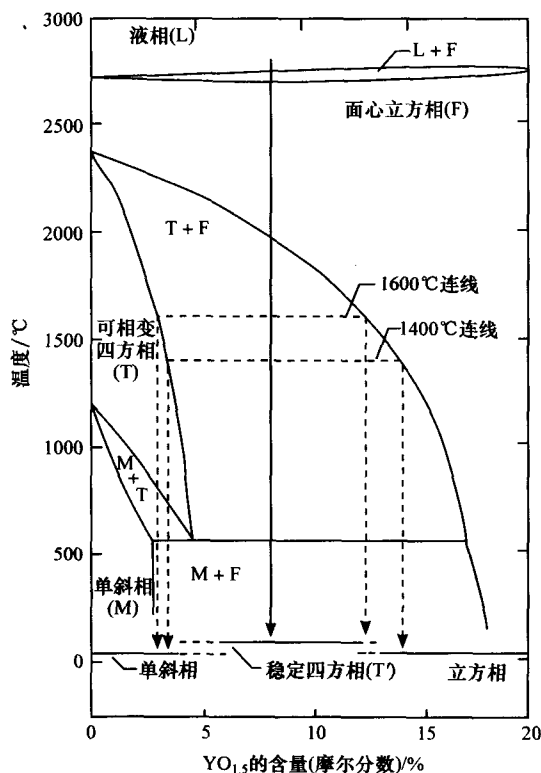
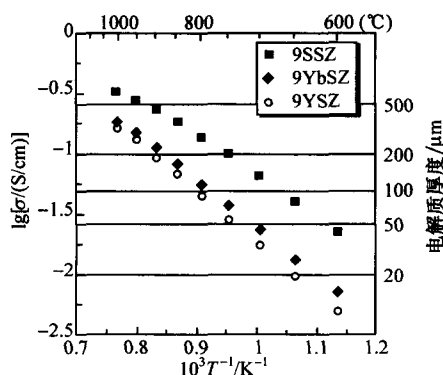


图 4.6  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  体系相图

$\text{ZrO}_2$  基氧化物电导率随温度变化的曲线如图 4.7 所示<sup>[25]</sup>。广泛应用于 SOFC 中的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) 在  $1000^\circ\text{C}$  时电导率为  $0.14\text{S/cm}$ 。  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  (SSZ) 具有更高的电导率,其在  $780^\circ\text{C}$  的电导率与 YSZ 在  $1000^\circ\text{C}$  时的电导率相当。

在图 4.7 中,右边坐标轴对应电阻为  $0.2\Omega \cdot \text{cm}^2$  时的电解质厚度。假定电池

图 4.7  $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  体系电导率与温度的关系9SSZ: 9%  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 9YbSZ: 9%  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ;9YSZ: 9%  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , 以上含量均为摩尔分数

电压为 0.7V, 电池总能量效率大于 50%, 阴极、阳极和电解质的过电势同样都会造成电池电压的下降, 电流密度为  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  时, 由于电解质电阻影响,  $0.2\Omega \cdot \text{cm}^2$  电阻的电压损失为 0.1V。电池工作温度和电解质厚度关系表明: 在 YSZ 和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  (YbSZ) 体系中, 工作温度为  $700^\circ\text{C}$  时, 电解质厚度应小于  $50\mu\text{m}$ ; 在 SSZ 体系中, 电解质厚度允许达到  $150\mu\text{m}$ 。在电解质支撑的电池结构中很难采用厚度为  $50\mu\text{m}$  的电解质, 因为如此薄的电解质片很容易破碎。本章后面部分将介绍, 在管式和平板式支撑的电池中, 分别采用气相沉积法和流延法制备数十微米厚的致密 YSZ 薄膜。

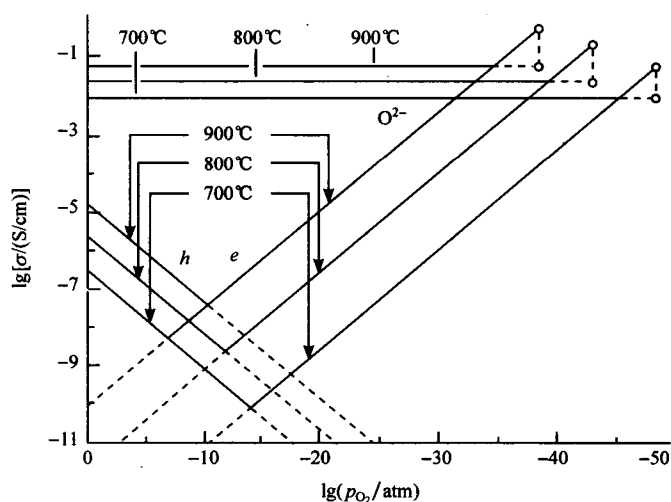
对中温 ( $600\sim 800^\circ\text{C}$ ) SOFC, 有潜力的 SOFC 电解质是氧化钪掺杂氧化锆。然而, 在高温下长期工作时, SSZ 电解质会老化<sup>[26,27]</sup>。8% (摩尔分数)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  在  $1000^\circ\text{C}$  退火时表现出明显的老化现象。1000 $^\circ\text{C}$  时烧结的 SSZ 的电导率为  $0.3\text{S}/\text{cm}$ , 1000 $^\circ\text{C}$  下老化 1000h 后, 其电导率下降为  $0.12\text{S}/\text{cm}$ 。老化后 SSZ 的电导率与 9% (摩尔分数)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  电导率相当。然而, 11% (摩尔分数)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  在  $1000^\circ\text{C}$  下恒温处理 (annealing) 6000h 以上仍未出现老化现象。11% (摩尔分数)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  在  $600^\circ\text{C}$  时发生相变, 从六方结构 (低温相) 转变为立方结构 (高温相), 并伴随着微小的体积变化。通过加入少量的  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ <sup>[28]</sup> 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[29]</sup>, 可在常温下得到稳定的立方相。加入  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 SSZ 电导率略微低于未掺杂的 SSZ。在其他氧化锆基氧离子导体中也观察到了类似的老化现象。表 4.1 总结了  $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  体系中  $1000^\circ\text{C}$  下恒温处理 (annealing) 1000h 后电导率的变化情况。

表 4.1 氧化锆基电解质电导率、抗弯强度和热膨胀系数

电解质	1000℃时电导率/( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )		抗弯强度 /MPa	热膨胀系数 /( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )
	老化前	老化后		
$\text{ZrO}_2$ -3%(摩尔分数) $\text{Y}_2\text{O}_3$	0.059	0.050	1200	10.8
$\text{ZrO}_2$ -3%(摩尔分数) $\text{Yb}_2\text{O}_3$	0.063	0.09		
$\text{ZrO}_2$ -2.9%(摩尔分数) $\text{Sc}_2\text{O}_3$	0.090	0.063		
$\text{ZrO}_2$ -8%(摩尔分数) $\text{Y}_2\text{O}_3$	0.13	0.09	230	10.5
$\text{ZrO}_2$ -9%(摩尔分数) $\text{Y}_2\text{O}_3$	0.13	0.12		
$\text{ZrO}_2$ -8%(摩尔分数) $\text{Yb}_2\text{O}_3$	0.20	0.15		
$\text{ZrO}_2$ -10%(摩尔分数) $\text{Yb}_2\text{O}_3$	0.15	0.15		
$\text{ZrO}_2$ -8%(摩尔分数) $\text{Sc}_2\text{O}_3$	0.30	0.12	270	10.7
$\text{ZrO}_2$ -11%(摩尔分数) $\text{Sc}_2\text{O}_3$	0.30	0.30	255	10.0
$\text{ZrO}_2$ -11%(摩尔分数) $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -1%(质量分数) $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.26	0.26	250	

对于电解质,尤其是平板式电池结构中,除了要求高的电导率以外,高的强度和韧性也是必要的。 $\text{ZrO}_2$  基电解质抗弯强度与热膨胀系数数据见表 4.1。与 YSZ 体系相比,SSZ 表现出同样好的力学性能。在中温 SOFC 中,因为 11%(摩尔分数) $\text{Sc}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  中加入 1%(质量分数) $\text{Al}_2\text{O}_3$  的氧离子电导率高、相稳定和力学性能好,所以它是最好的电解质材料之一。

当然,SOFC 电解质在燃料气氛中应该是稳定的,因此与离子电导相比,电子电导要达到可以忽略的程度。图 4.8 给出了 YSZ 电子电导率和离子电导率与氧

图 4.8 YSZ 电导率  $\sigma$  与氧分压  $p_{\text{O}_2}$  的关系

分压的关系<sup>[30]</sup>。在氧分压为  $10^{-30}$  atm<sup>①</sup> 时,电子电导率与离子电导率相当,但此时的氧分压远远低于 SOFC 正常工作时的氧分压范围( $0.21 \sim 10^{-20}$  atm)。

#### 4.4 氧化铈基氧离子导体

掺杂氧化铈可以用作低温 SOFC 电解质的备选材料<sup>[6,31,32]</sup>。Mogensen 等<sup>[33]</sup>和 Steele<sup>[34]</sup>综述了氧化铈基电解质的电导率和传导机理。 $\text{CeO}_2$  具有与稳定  $\text{ZrO}_2$  相同的萤石结构。三价稀土离子取代  $\text{Ce}^{4+}$  产生了迁移氧空位,如式(1)所示。掺杂  $\text{CeO}_2$  体系的电导率与掺杂剂的种类和浓度有关。Yahiro 等<sup>[35]</sup>报道了  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$  体系中具有代表性的掺杂量(摩尔分数)与电导率的关系,如图 4.9 所示。

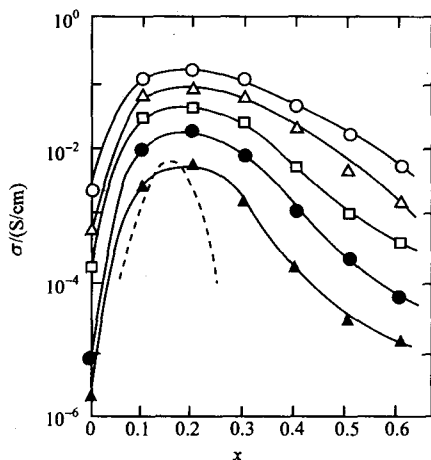
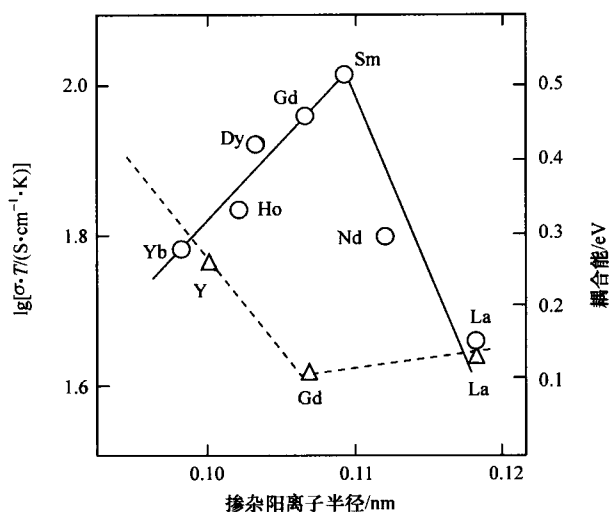


图 4.9  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$  体系中电导率  $\sigma$  与掺杂浓度(摩尔分数)  $x$  的关系  
(○)900℃; (△)800℃; (□)700℃; (●)600℃; (▲)500℃; (---)  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Ca}_2\text{O}_3)_x$  900℃

当掺杂  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  量约为 10%(摩尔分数)时,电导率最大。 $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  体系的电导率与掺杂(Ln)离子半径有关,如图 4.10 所示<sup>[36]</sup>。Butler 等<sup>[20]</sup>计算的键合能与电导率有密切关系,如图所示,对低键合能掺杂,其电导率较高。

表 4.2 列出了掺杂  $\text{CeO}_2$  的电导率数据。 $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  在 500℃时离子电导率高达  $5 \times 10^{-3}$  S/cm,  $10 \mu\text{m}$  厚的电解质片对应的欧姆损失为  $0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对低温 SOFC,这些组成很有研究价值,已经开展广泛的实验。

① atm 为非法定单位,  $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ , 下同。

图4.10 800℃时 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.2}$ 离子电导率与 $\text{Ln}^{3+}$ 离子半径的关系表 4.2  $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  的电导率数据

$\text{Ln}_2\text{O}_3$		电导率/(S/cm)		活化能 /(kJ/mol)	文献
摩尔分数/%		700℃	500℃		
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	10	$3.5 \times 10^{-2}$	$2.9 \times 10^{-3}$	68	[33]
	10	$4.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-3}$	75	[31]
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	10	$3.6 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^{-3}$	70	[33]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	10	$1.0 \times 10^{-2}$	$0.21 \times 10^{-3}$	95	[31]
$\text{CaO}$	5	$2.0 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-3}$	80	[33]

据报道,氧化铈基氧离子导体在高氧分压下是纯离子导体。在低氧分压下,即在 SOFC 阳极侧的情况下,这些材料被部分还原。结果导致电解质中电子电导急剧增加,使得阳极侧膨胀。当采用具有电子电导的电解质制备电池时,即使在开路情况下,也有电子电流流过电解质,使得电压略低于理论电压。图 4.11 给出了在不同温度下  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  中总电导率(包括离子电导率和电子电导率)与氧分压的关系。

Godickemeier 和 Gauckler<sup>[37,38]</sup>分析了考虑电子电导时  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  电池的效率。根据 Gibbs 自由能,800℃和 600℃时最大效率分别为 50%和 60%。以  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  为电解质的 SOFC 工作温度应该低于 600℃,以避免由于电子电导导致的电池效率下降。例如,氧化铈基电解质可用于 550℃或更低温度的 SOFC。如果要求在更高的温度下运行,可以在电解质阳极侧涂上 YSZ 薄层对氧化铈电解



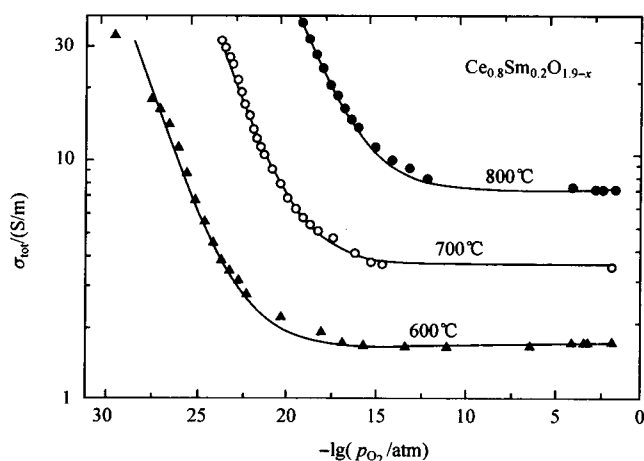


图 4.11  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-x}$  总电导率  $\sigma_{\text{tot}}$  与氧分压  $p_{\text{O}_2}$  的关系

质进行保护,以防止电子电导<sup>[39]</sup>。然而,此时又会出现 YSZ/ $\text{CeO}_2$  的界面扩散。

#### 4.5 氧化锆基和氧化钪基电解质薄膜的制备

根据电池结构,可以用多种方法制备电解质薄膜。对于管式 SOFC,西屋电气公司于 1977 年开发了电化学气相沉积(EVD)技术<sup>[40]</sup>,制备了掺杂  $\text{ZrO}_2$  致密薄膜。EVD 工艺是高温低压下,在多孔基体上生长致密氧化层,如图 4.12 所示。

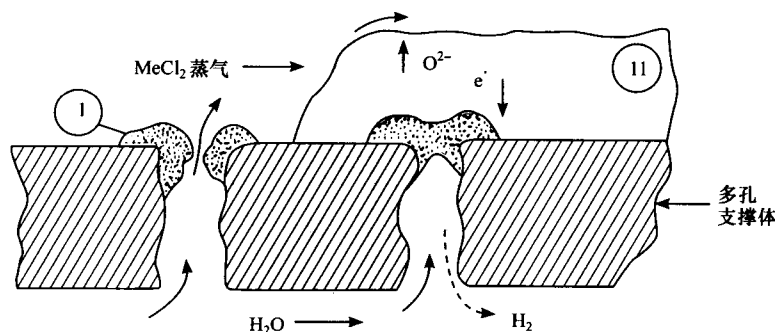


图 4.12 电化学气相沉积(EVD)的原理图

在 EVD 工艺条件中,氧化物表现出离子和电子导电性。因此,在氧化物生长过程中,氧离子流与电子流相平衡,以保持氧化物的电中性。氧化物的生长速率通常用 Wagner 氧化过程中经典的抛物线速率法来描述。因此,薄膜厚度  $L$  与沉积

时间  $t$  的关系可以用下式表示：

$$L^2 = 2k_p t \quad (9)$$

式中,  $k_p$  是抛物线常数。在  $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$  的沉积温度下, YSZ 沉积的抛物线速率常数范围是  $1.1 \times 10^{-5} \sim 3.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。典型的管式 SOFC 中, YSZ 薄膜厚度大约为  $40 \mu\text{m}$ , 在  $1000^\circ\text{C}$  下需要 40min 完成薄膜生长<sup>[41]</sup>。西屋公司采用 EVD 工艺已经成功为几套数千瓦级发电系统制作了数以千计的管状电池。

还可以采用更为传统的泥浆浸渍/烧结技术制备电解质, 从多孔支撑体开始制备管式 SOFC 中的电解质薄膜, 支撑体可以是阳极、阴极或某种惰性材料。日本的 Toto 公司用泥浆浸渍/烧结法在大尺寸多孔的  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  管上制备了 YSZ 薄膜, 管子直径为 22mm, 长度为 900mm<sup>[42]</sup>。YSZ 层的厚度和致密程度取决于支撑管从泥浆中抽出的速度、浸渍的次数和泥浆的黏度。Song 等<sup>[43]</sup>报道了 in 多孔 Ni/YSZ 管上制备致密 YSZ 薄膜, 其有效面积为  $20 \text{ cm}^2$ , 抽出速度是  $22 \text{ mm/s}$ , 浸渍两次, 得到厚度约为  $20 \mu\text{m}$  的 YSZ 薄膜。

传统的流延成型方法也可以制备平板式 SOFC 电解质, 如图 4.13 所示<sup>[4]</sup>。流延成型 YSZ 电解质时, 其流延浆料配制如下: 将 YSZ 粉末分散于 2-丁酮/乙醇等溶剂中, 然后加入聚乙烯醇缩丁醛等黏结剂, 聚乙二醇等塑化剂, 甘油三酸酯等抗絮凝剂/润湿剂。这种工艺可以制备厚度为  $50 \sim 250 \mu\text{m}$  的 YSZ 板。最近, 人们广泛地研究了电极支撑的电池, 因为电极支撑的电池中, 电解质厚度可以大幅度下降, 通常降至  $5 \sim 20 \mu\text{m}$ , 其欧姆电阻远低于电解质支撑电池。因此, 从理论上讲, 电极支撑电池更适合在低温下工作<sup>[44]</sup>。正在研发的阳极支撑电池, 是在厚度为  $600 \mu\text{m}$  的流延 Ni/YSZ 阳极上, 再流延一层  $10 \mu\text{m}$  厚的 YSZ 电解质, 并在  $1350^\circ\text{C}$  左右共烧结 1h。

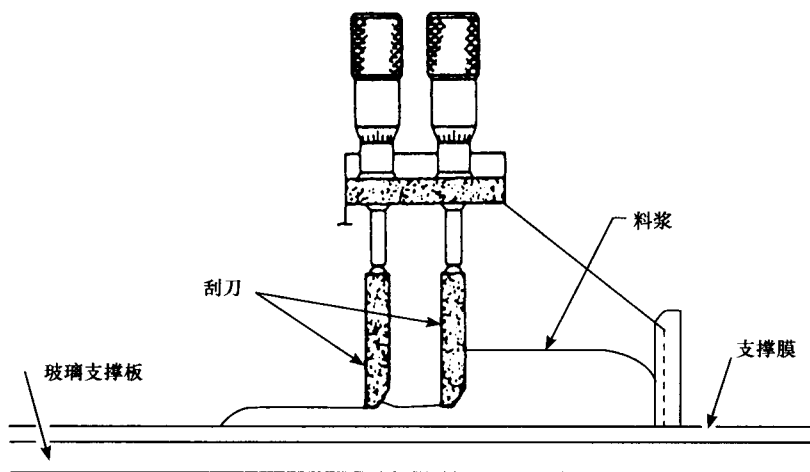


图 4.13 流延成型工艺示意图

在电极支撑的电池结构中,也采用传统的丝网印刷技术制备电解质薄膜<sup>[45]</sup>。制备出电解质厚度为  $3\sim 30\mu\text{m}$  的电池。采用厚度为  $4\mu\text{m}$  电解质电极支撑的电池,在  $700^\circ\text{C}$  时总电阻为  $0.105\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,这相当于  $700^\circ\text{C}$  时 YSZ 的电导率为  $10^{-2}\text{S/cm}$ 。表 4.3 总结了几家单位使用的制备 SOFC 电解质的方法。

表 4.3 SOFC 电解质的制备方法

公司	方法	支撑体	电解质	厚度/ $\mu\text{m}$	文献
Siemens Westinghouse	电化学气相沉积法	(La,Sr)MnO <sub>3</sub>	YSZ	40	[41]
Allied Signal	流延成型	Ni-YSZ	YSZ	1~10	[4]
Argonne National Laboratory	流延成型	Ni-CGO	CGO	30	[46]
ECN	丝网印刷	Ni-YSZ	YSZ	3~30	[45]
Toto	泥浆涂覆	(La,Sr)MnO <sub>3</sub>	YSZ		[42]
Toho Gas	泥浆涂覆	Ni-YSZ	ScSZ	20	[47]
KIER	泥浆涂覆	Ni-YSZ	YSZ	20~30	[43]
Pacific Northwest National Laboratory	流延成型	Ni-YSZ	YSZ	7	[48]

## 4.6 钙钛矿结构电解质

除了稳定  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  等这些萤石结构的电解质以外,还有许多非萤石结构的氧化物也可能用作 SOFC 电解质。这些氧化物包括以镓酸镧为代表的钙钛矿和微量畸变的钛酸钙。这些氧化物有烧绿石,例如锆酸钇( $\text{YZr}_2\text{O}_7$ )和钛酸镓( $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ )<sup>[49,50]</sup>,但是这些材料只在非常有限的氧分压范围内才适合作为电解质材料。因此,这里重点讨论钙钛矿结构的材料。

基于以  $\text{ABO}_3$  表示的钙钛矿包括很多化合物,这些化合物在 SOFC、铁电体、超导材料和氧化物催化剂领域都有重要应用<sup>[5]</sup>,因为 A 位和 B 位的总化合价(+6)可以由  $1+5$ 、 $2+4$  和  $3+3$  组合得到,还可以有更复杂的形式构成,如  $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ ,这里  $\text{B}'=\text{Sc}$  或  $\text{Fe}$ ,  $\text{B}''=\text{Nd}$  或  $\text{Ta}$ ;或者  $\text{A}'_{1/2}\text{A}''_{1/2}\text{TiO}_3$ ,这里  $\text{A}'=\text{Li}$  或  $\text{Na}$ ,  $\text{A}''=\text{La}$  或  $\text{Pr}$  等。由于晶体结构的高稳定性及内部容纳阳离子的多样性,钙钛矿型物质有多种多样的性质。其中许多同时具有离子电导和电子电导,因此可以用作 SOFC 电极<sup>[52]</sup>。只有很少的钙钛矿结构物质是纯离子导体。下面将讨论优选的离子导体型钙钛矿物质的性能。

### 4.6.1 $\text{LaAlO}_3$

早在 35 年前,Takahashi 和 Iwahara<sup>[53]</sup>已经测量了多种不同钙钛矿型化合物的氧离子电导率。他们首次报道了 Ti 基和 Al 基组分化合物的快离子电导性能,并连续测量了一定范围的钙钛矿基化合物,结果如图 4.14 所示。从图中可以清晰

地看出 Al 或 Mg 掺杂的  $\text{CaTiO}_3$  具有最高的电导率。

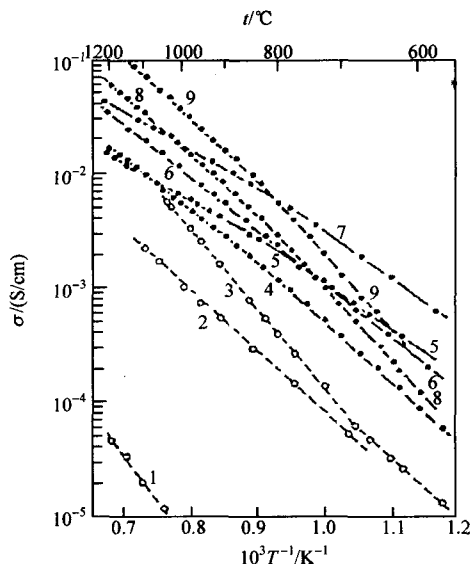


图 4.14 空气中钙钛矿材料氧离子电导率  $\sigma$  的 Arrhenius 曲线

图中数字代表以下材料：(1)  $\text{LaAlO}_3$ ；(2)  $\text{CaTiO}_3$ ；(3)  $\text{SrTiO}_3$ ；(4)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_3$ ；

(5)  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_3$ ；(6)  $\text{SrTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ ；(7)  $\text{CaTi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$ ；(8)  $\text{CaTi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$ ；(9)  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$

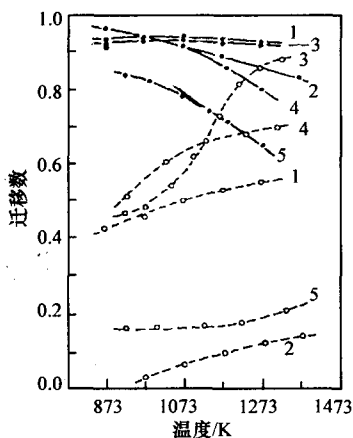


图 4.15 钙钛矿中氧离子迁移数  
图中数字与图 4.14 中数字代表的意义一致，其中虚线和实线分别给出了氧气-空气和氧气-加湿氢气电池的数据

图 4.15 给出了根据  $\text{H}_2\text{-O}_2$  浓差电池实验估算的氧离子迁移数。虽然在中温时  $\text{CaTi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$  具有高的迁移数，但是在  $500\sim 800^\circ\text{C}$  范围内，Ca 掺杂的  $\text{LaAlO}_3$  作为 SOFC 电解质成为研究的热点，因为在上述温度范围内，它表现出高的迁移数，总是大于 0.9，并且在还原气氛中，没有出现电子电导。

自从 Takahashi 和 Iwahara 的开创性工作以来，很多研究人员对  $\text{LaAlO}_3$  基材料的氧离子电导性能进行了研究。例如，Mizusaki 等报道采用区域熔炼技术制备了  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$  单晶样品，其中  $x=0.0027\sim 0.008$ ，并报道了单晶样品的氧离子电导率和化学缺陷<sup>[54]</sup>。他们指出，由  $p_{\text{O}_2}$  和温度引起的氧含量非化学计量变化是可以忽略的。这表明在这种材料中，氧空位是主要缺陷，电子空穴是次要的。由电子

空穴产生的电导率随  $pO_2^{1/4}$  增加, 氧离子迁移活化能是  $(0.74 \pm 0.05) \text{ eV}$ 。钙钛矿结构  $\text{LaScO}_3$  表现为氧离子导体也有报道<sup>[55~57]</sup>。虽然  $\text{LaScO}_3$  的晶胞体积与  $\text{LaGaO}_3$  的类似, 但是在高氧分压时其空穴电导较大。然而, 在所有报道的钙钛矿型氧化物中, 其氧离子电导率都比 YSZ 的低, 因为在这些氧化物中掺杂剂的固溶浓度是有限的。

最初认为, 在  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿中, 材料的导电性或绝缘性很大程度上取决于 B 位阳离子。但是, 氧离子迁移必须通过晶格中的三角区域, 这个三角区域由两个较大的 A 位阳离子和一个较小的 B 位阳离子构成。理论计算表明, 扩大三角区域的空间对促进氧离子在晶格中的迁移是非常重要的<sup>[58]</sup>。因此, A 位阳离子的大小对氧离子电导率也很重要。图 4.16 说明了这种影响, 图中给出了  $\text{Ln}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$  中 A 位阳离子半径对氧离子电导率和表观活化能的影响。显然 A 位阳离子半径决定了三角区域的大小, 它对氧离子迁移有显著影响。氧离子电导率和活化能分别随着离子半径的增加而分别增加和降低, 在 Al 基钙钛矿材料中,  $\text{PrAlO}_3$  的电导率最高。这些结果表明, 扩大晶格中三角区域空间, 可以增大离子电导。从这些结果中可以看出, 具有更大晶胞的钙钛矿材料有望获得更高的离子电导率。

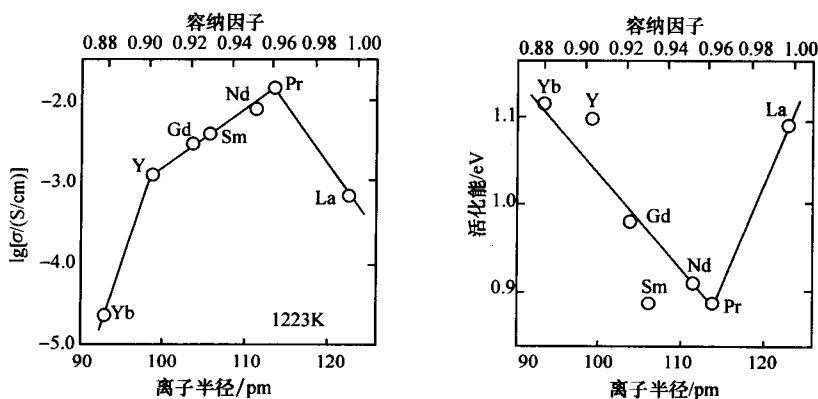


图 4.16  $\text{Ln}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$  中 1223k 时氧离子电导率和电导活化能与 A 位阳离子半径的关系

#### 4.6.2 Ca、Sr、Mg 掺杂 $\text{LaGaO}_3$

图 4.17 给出 Ca 掺杂  $\text{LnGaO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 电导率的 Arrhenius 曲线。

氧离子电导率与 A 位阳离子有很大关系, 按如下关系递增:  $\text{Pr} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Sm}$ 。而 Ga 基钙钛矿结构的电导率几乎都与氧分压无关, 说明在这些材料中氧离子电导是主要的。

由于低价阳离子掺杂通常需要形成氧空位来保持电中性, 从而使得氧离子电导率增加。图 4.18 举例说明了多种阳离子取代 La 的影响<sup>[62]</sup>。

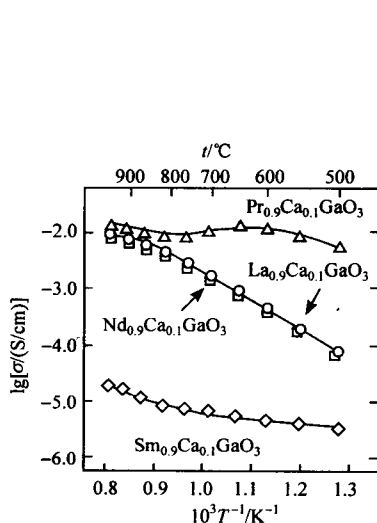


图 4.17 Ca 掺杂  $\text{LnGaO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 电导率  $\sigma$  的 Arrhenius 曲线图

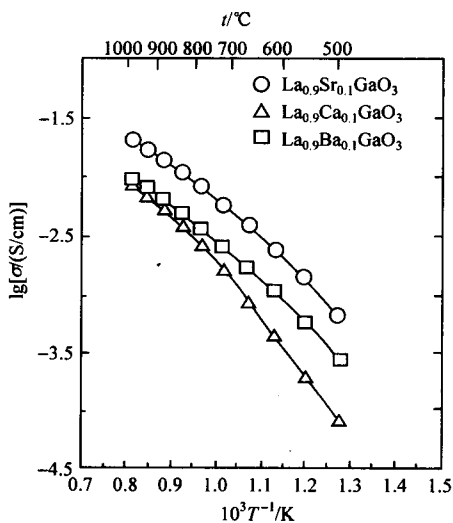


图 4.18  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{GaO}_3$  中 La 位掺杂碱土金属阳离子的影响

电导率与 La 位掺杂碱土阳离子有很大关系,递增顺序为  $\text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ca}$ 。因此, Sr 是  $\text{LaGaO}_3$  中最合适的掺杂离子。理论上讲,提高 Sr 的掺杂量会增加氧空位数,从而提高氧离子电导率。但是,在  $\text{LaGaO}_3$  中, Sr 在 La 位的固溶度较低,并且当 Sr 含量高于 10%(摩尔分数)时,还会形成第二相  $\text{SrGaO}_3$  或  $\text{La}_4\text{SrO}_7$ 。因此,通过提高掺杂量,提高电导率是有限的。

除了 La 以外,也可以通过在 Ga 位掺杂变价阳离子生成空位。在 Ga 位掺杂 Mg 时大幅度提高了电导率。当 Ga 位掺杂 Mg 含量为 20%(摩尔分数)时,得到的氧离子电导率最大。因为  $\text{Mg}^{2+}$  半径大于  $\text{Ga}^{2+}$  的半径,随着 Mg 进入 Ga 位,点阵常数增大。在没有 Mg 掺杂的情况下, Sr 在  $\text{LaGaO}_3$  中的固溶度只有 10%(摩尔分数)左右;但是随着 Mg 进入 Ga 位后, Sr 的固溶度增加到 20%(摩尔分数)。由于 Mg 的掺入扩大了晶格,所以 Sr 的固溶度增大, Majewski 对此作了报道<sup>[63]</sup>。目前已经确认,  $\text{LaGaO}_3$  基氧化物中,最高氧离子电导率的化学组成为  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM)。

自从这项开创性工作<sup>[62]</sup>以来,多家机构对  $\text{LaGaO}_3$  中多种阳离子掺杂进行了研究<sup>[65]</sup>。P. N. Huang 等报道<sup>[66]</sup>,当材料组成为  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$  时,具有最高的电导率。另一方面, K. Huang 等报道<sup>[67]</sup>,当  $\text{Sr}=0.2$ 、 $\text{Mg}=0.17$  时,电导率最高,为 0.17 S/cm。一些小组<sup>[64,66,67]</sup>发现具有最高电导率时材料的化学组成为  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ , y 在 0.15~0.2 之间。

Sr 和 Mg 掺杂  $\text{LaGaO}_3$  的氧离子电导率高于典型的 YSZ 或氧化铈基材料,略

低于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基氧化物。但是, Bi 基电解质的主要问题是存在电子电导和热不稳定性。就离子电导率而言, 双掺杂的  $\text{LaGaO}_3$  是 SOFC 最有潜力的电解质材料。

但是, 对复杂体系来说, 在双掺杂的  $\text{LaGaO}_3$  中, 进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 总能观察到第二相。尽管第二相晶体结构不确定, 但是出现了  $\text{LaSrGaO}_4$ 。也有报道发现了其他相, 例如  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 。Mejewski 等<sup>[63]</sup> 和 Hrovat 等<sup>[68]</sup> 研究了在 1623~1673K 范围内空气气氛中  $\text{La}_2\text{O}_3$ -SrO-MgO- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  体系的相图。图 4.19 给出了  $\text{LaGaO}_3$ -SrCaO<sub>3</sub>-LaMgO<sub>3</sub> 部分的相图。 $\text{La}_2\text{O}_3$ -SrO-MgO- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  体系呈现了复杂的相关系。与  $\text{La}_2\text{O}_3$ -SrO- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  三元体系相比,  $\text{La}_2\text{O}_3$ -SrO-MgO- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  四元体系中, Sr 和 Mg 在  $\text{LaGaO}_3$  中的溶解度有显著增加。为了得到单相的 LSGM, 需要特别关注其制备工艺。Huang 等<sup>[69]</sup> 研究并报道采用醇盐法合成  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ , 在低至 1270℃ 时制备了几乎是单相的 LSGM。

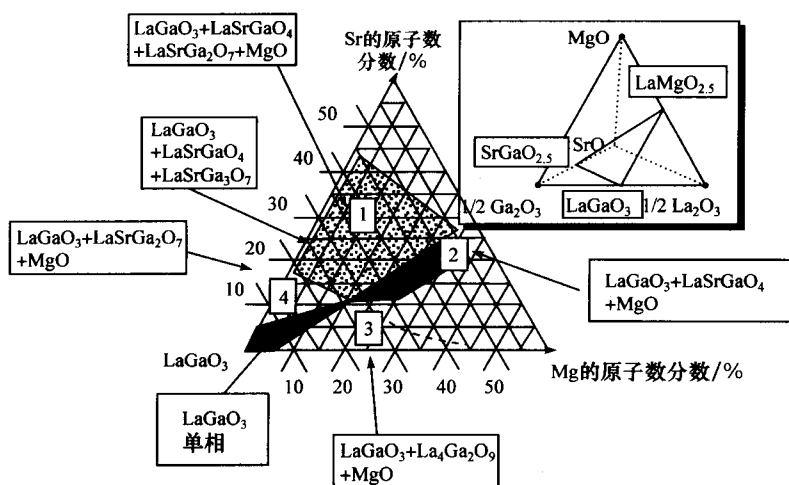


图 4.19 Sr 和 Mg 分别掺入 La 和 Ga 位的  $\text{LaGaO}_3$  在 1073K 的电导率相图

Drennan 等<sup>[70]</sup> 和 Du 等<sup>[71]</sup> 研究了  $\text{LaGaO}_3$  基电解质的氧离子电导率和力学性能。他们指出, 与 YSZ 相比,  $\text{LaGaO}_3$  材料抗弯强度略低。在室温和 1173K 时,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  力学性能测试的平均强度分别为  $(162 \pm 14)$  MPa 和  $(55 \pm 11)$  MPa, 与  $\text{CeO}_2$  基电解质的强度相近<sup>[70]</sup>。据报道<sup>[72]</sup>, LSGM 耐蠕变性能比 YSZ 的差。结果, 加入一些添加剂如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 可以在不降低电导率的情况下提高 LSGM 的力学性能, 使其可以用作 SOFC 中的电解质。Yasuda 等<sup>[73]</sup> 报道, 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加量为 2% (质量分数) 左右时, LSGM 的力学性能有显著提高。Yamada 等<sup>[74]</sup> 也做了添加剂与力学性能关系的研究。

Baker 等<sup>[75]</sup>、Yamaji 等<sup>[76]</sup> 和 Kim 等<sup>[77]</sup> 采用极化方法, 研究了  $\text{LaGaO}_3$  基氧化物中空穴、电子传导 (次要的) 和氧离子迁移数。图 4.20 给出了 LSGM 中估算

的空穴传导和电子传导与氧分压的关系<sup>[76]</sup>。从图中可以看出,空穴和电子电导的 $\sigma$ 与 $p_{O_2}$ 分别是 $p_{O_2}^{1/4}$ 和 $p_{O_2}^{-1/4}$ 关系,遵循 Hebb-Wagner 理论。极化方法清楚地揭示出,LaGaO<sub>3</sub> 在相当宽的氧分压范围内( $10^5 > p_{O_2} > 10^{-25}$  atm)都是纯氧离子导体。

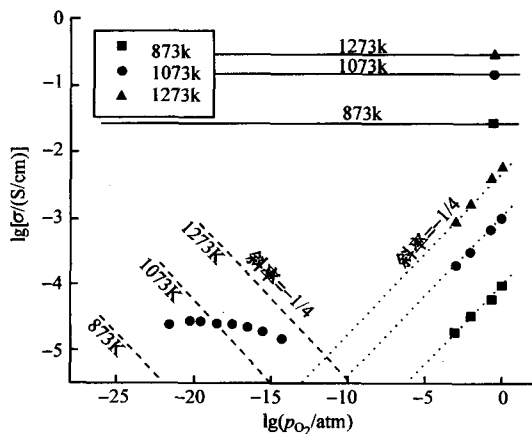


图 4.20 LSGM 中空穴、电子电导率和氧离子电导率的估计值与氧分压  $p_{O_2}$  的函数关系

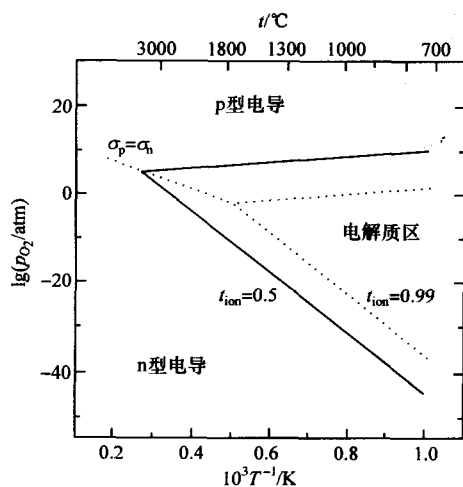


图 4.21 用极化方法估计的 LSGM 电解质区 ( $t_{ion} > 0.99$ )

Kim 等<sup>[77]</sup> 也用极化方法研究了 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 中空穴和电子电导率 $\sigma$ 与温度 $t$ 的关系。在  $\lg(p_{O_2}/\text{atm})$  与  $t$  的倒数关系平面上, La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 中电解质区域估计的边界值如图 4.21 所示。1000℃时, LSGM 电解质区域(定义为  $t_{ion} > 0.99$ )的底限是  $10^{-23}$  atm, 这更进一步证实它适合用作 SOFC 电解质。

Yokokawa 等<sup>[78]</sup> 对 LSGM 用作 SOFC 电解质的效率作了评价。电解质的效率是燃料利用率和内阻的函数<sup>[76]</sup>。当电解质过薄时, 由于电子电导引起的氧的化学泄漏就会变得明显, 燃料气的额外消耗使电解质效率下降。

另一方面, 随着电解质厚度的增加, 电池内阻增大, 使电解质效率降低。因此, 对一种电解质材料, 在一定温度和电流密度下, 存在着一个合适的厚度。例如 700℃运行的 YSZ, 其最佳厚度约为 10 $\mu\text{m}$ 。LSGM 的优势在于, 它在 450℃运行, 厚度为 5



$\mu\text{m}$  时,效率最高。迄今为止,LSGM 是所研究过的最好的低温电解质材料。

几家单位都对以 LSGM 为电解质的电池电化性能进行了研究。图 4.22 给出了以  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  为阴极, Ni 为阳极, 电池最大功率密度和开路电压随温度的变化关系<sup>[79]</sup>。开路电压随着温度降低而增加, 这与根据 Nernst 方程计算的理论值相吻合。当 LSGM 厚度为 0.5mm, 1000℃ 时最大功率密度高于  $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ ; 600℃ 时最大功率密度约为  $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 。另外的一些研究表明, 以  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  为阴极, 掺杂 La 的 Ni-CeO<sub>2</sub> 金属陶瓷为阳极, LaGaO<sub>3</sub> 基电解质电池, 在中温时也得到同样高的功率密度<sup>[80~82]</sup>。

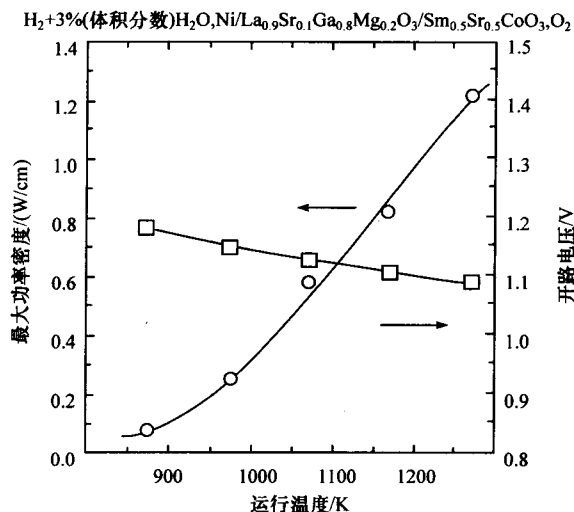


图 4.22 LSGM 电解质电池最大功率密度和开路电压与温度的关系

人们对 LaGaO<sub>3</sub> 与电极的反应也进行了研究<sup>[81,82]</sup>。铂很容易与氧化镓发生反应, 将  $\text{Ga}^{3+}$  还原为不稳定的  $\text{Ga}^{2+}$ 。Yamaji 等<sup>[83]</sup>用二次离子质谱仪(SIMS)分析方法研究了 LaGaO<sub>3</sub> 基电解质的稳定性, 发现由于较高的 GaO 蒸气压, 导致 Ga 在 LSGM 表面含量降低。但是, GaO 蒸气压随温度降低呈指数下降, 到 600℃ 时即可忽略。因此, 当 LSGM 用作中温 SOFC 电解质时, 就不会出现 GaO 蒸发问题。

Hayashi 等<sup>[84]</sup>和 Ishihara 等<sup>[79]</sup>研究了 LSGM 的热膨胀性能, 结果表明热膨胀系数随掺杂量增加而增加。从室温到 1000℃ 范围内, LSGM 平均热膨胀系数约为  $11.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ , 比 YSZ 的略大, 但比 CGO 的略小。

采用  $^{18}\text{O}$  示踪扩散测量法研究氧离子在 LSGM 中的扩散<sup>[85]</sup>, 与萤石结构氧化物相比, 氧离子在 LSGM 中有较大的迁移率, 因此 LSGM 表现出较大的扩散系数(见表 4.4)。钙钛矿结构晶格中自由空间较大, 因此氧离子迁移率也较大, 最终表

现为很高的电导率。

表 4.4 1073K 时,一些萤石结构氧化物和 LSGM 氧离子迁移率的比较<sup>[85]</sup>

	$D_i/(\text{cm}^2/\text{s})$	$E_a/\text{eV}$	$\delta$	$[\text{V}_{\text{O}}]/\text{cm}^{-3}$	$D/(\text{cm}^2/\text{s})$	$\mu/[\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})]$
$\text{Zr}_{0.81}\text{Y}_{0.19}\text{O}_2$	$6.2 \times 10^{-8}$	1.0	0.10	$2.95 \times 10^{21}$	$1.31 \times 10^{-6}$	$1.41 \times 10^{-5}$
$\text{Zr}_{0.858}\text{Ca}_{0.142}\text{O}_2$	$7.54 \times 10^{-9}$	1.53	0.142	$4.19 \times 10^{21}$	$1.06 \times 10^{-7}$	$1.15 \times 10^{-6}$
$\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_2$	$1.87 \times 10^{-8}$	1.22	0.15	$4.43 \times 10^{21}$	$2.49 \times 10^{-7}$	$2.69 \times 10^{-6}$
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$	$2.70 \times 10^{-8}$	0.9	0.05	$1.26 \times 10^{21}$	$1.08 \times 10^{-6}$	$1.17 \times 10^{-5}$
LSGM(9182)	$3.24 \times 10^{-7}$	0.74	0.15	$2.52 \times 10^{21}$	$6.40 \times 10^{-6}$	$6.93 \times 10^{-5}$
LSGM(8282)	$4.13 \times 10^{-7}$	0.63	0.20	$3.34 \times 10^{21}$	$6.12 \times 10^{-6}$	$6.62 \times 10^{-5}$

注:  $D_i$ —示踪扩散系数;  $E_a$ —活化能;  $\delta$ —氧缺陷;  $[\text{V}_{\text{O}}]$ —氧空位迁移分数;  $D$ —自扩散系数;  $\mu$ —迁移率。

### 4.6.3 过渡元素掺杂 $\text{LaGaO}_3$

可以采用几种掺杂方法来修饰 LSGM。Kim 等<sup>[86]</sup>研究了用 Ba 和 Mg 代替 Sr 和 Mg 的掺杂效果,得到了类似的电导率。当掺入小于 10%(摩尔分数)的过渡金属如 Co 时,改善的效果更明显<sup>[87]</sup>。Baker 等<sup>[75]</sup>研究了 Cr 和 Fe 对  $\text{LaGaO}_3$  氧离子电导率的影响。在 Ga 位掺入 Cr 或 Fe,使  $\text{LaGaO}_3$  中出现空穴传导,结果其在还原气氛中的稳定性下降。另外, Ishihara 等<sup>[87]</sup>发现掺杂少量过渡元素,特别是 Co 或 Ni,可以提高 LSGM 氧离子电导率。

图 4.23 给出了  $\text{LaGaO}_3$  中,在 Ga 位掺杂多种过渡金属阳离子后电导率  $\sigma$  的 Arrhenius 曲线。掺杂 Co、Ni 和 Fe 会提高电导率,而掺杂 Cu 和 Mn 则会降低电

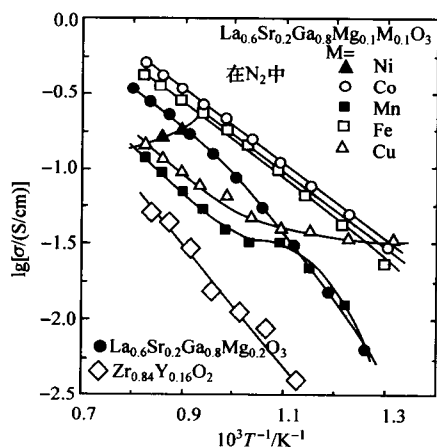


图 4.23  $\text{LaGaO}_3$  基氧化物中 Ga 位掺杂过渡金属阳离子后电导率  $\sigma$  的 Arrhenius 曲线

率。通过掺杂 Mn 和 Ni 使 N 型电导增强,掺入 Cu 则提高了 p 型电导。Kharton 等<sup>[88]</sup>也发现,即使在 Ga 位掺杂过渡金属量大于 40%(摩尔分数), $\text{LaGa}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  中掺杂 Mn、Cr 也会使氧离子电导率下降。掺杂其他过渡元素的效果也多有报道<sup>[89,90]</sup>,但是,目前 SOFC 电解质中最有吸引力的掺杂剂是 Co。

图 4.24 给出了采用 LSGM 电解质的电池,在 800℃时,开路电压和最大功率密度与 Co 含量的关系<sup>[91]</sup>。随着 Co 含量增加,开路电压下降。特别是当 Co 含量大于 10%(摩尔分数)时,开路电压下降明

显。这是由于出现空穴传导的结果。但是,功率密度随 Co 含量增加而增加,在 Co 含量为 8.5% (摩尔分数) 时,出现最大值。这是由于掺杂电解质中离子电导增加的结果。但是,在 Co 含量较高时,电流泄漏成为主要问题。随电解质厚度减小,功率密度将增加,厚度为  $180\text{ }\mu\text{m}$  的电解质,在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时最大功率密度为  $1.58\text{ W/cm}^2$ ,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时最大功率密度为  $0.5\text{ W/cm}^2$ 。最近,直径为  $150\text{ mm}$ , 用  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  作电解质的大尺寸电池已经研究成功<sup>[92]</sup>。

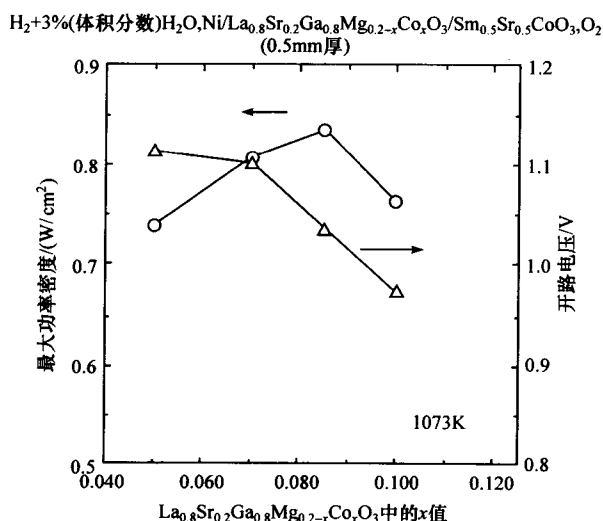


图 4.24 1073K 时,开路电压和最大功率密度与  $\text{LaGaO}_3$  电解质 (厚度为 0.5mm) 中 Co 含量的函数关系

## 4.7 其他结构的氧化物

### 4.7.1 钙铁石 (如 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ )

另一种具有与钙钛矿类似结构的氧化物是钙铁石,钙铁石作为氧离子导体引起了人们的关注,其结构可表示为  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_5$  或  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 。此结构可以看作是具有氧空位的钙钛矿结构,在交替层间,氧空位沿  $[101]$  方向排列。这种有序的空位导致了与钙钛矿类似的单位晶胞的增加。换句话说,理想钙铁石氧化物 a 轴和 c 轴的晶格参数比理想钙钛矿氧化物的大 1 倍,而 b 轴的晶格参数相同。有时,氧空位不是有序排列的,这导致了钙钛矿结构中氧空位在氧位置上的统计分布。因此钙铁石材料有望具有高的氧离子电导率。

Goodenough 等<sup>[93]</sup>报道的一些氧离子电导率高的钙铁石氧化物,已经在表 4.5 中列出。所有这些钙铁石氧化物都具有氧离子电导,并且它们的电导率都

高于萤石结构氧化物的电导率。在这些氧化物中,可作为 SOFC 电解质的  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  引起了更多关注。

表 4.5 一些钙铁石化合物的氧离子电导率<sup>[94]</sup>

组分	T/K	$\sigma/(\text{S/cm})$	组分	T/K	$\sigma/(\text{S/cm})$
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	973	$5 \times 10^{-3}$	$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{HfO}_8$	673	$1.0 \times 10^{-3}$
	1223	$1 \times 10^{-1}$	$\text{Sr}_3\text{In}_2\text{HfO}_8$	973	$1 \times 10^{-4}$
$\text{BaZrO}_3$	973	$1 \times 10^{-6}$	$\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{ZrO}_8$	973	$7 \times 10^{-3}$
$\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	973	$1 \times 10^{-2}$	$\text{Ba}_2\text{GdIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_5$	873	$5 \times 10^{-3}$
$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$	973	$5 \times 10^{-3}$	$\text{Ba}_2\text{GdIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_5$	873	$5 \times 10^{-3}$
$\text{Ba}_3\text{In}_{1.7}\text{Zr}_{1.3}\text{O}_{8.15}$	973	$5 \times 10^{-2}$	$\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$	973	$5 \times 10^{-3}$
$\text{Ba}_2\text{In}_{1.33}\text{Zr}_{0.67}\text{O}_{5.33}$	973	$1 \times 10^{-3}$	$\text{Sr}_2\text{ScAlO}_5$	973	$1 \times 10^{-5}$
$\text{Ba}_2\text{In}_{1.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_{5.125}$	973	$9 \times 10^{-3}$	$\text{Sr}_2\text{Sc}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_5$	973	$1 \times 10^{-3}$
	1223	$6 \times 10^{-2}$	$\text{Sr}_2\text{ScAl}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{4.9}$	973	$5 \times 10^{-4}$
$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{TiO}_8$	973	$7 \times 10^{-4}$	$\text{Sr}_2\text{ScAl}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{4.9}$	973	$2 \times 10^{-4}$
$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$	673	$6.8 \times 10^{-3}$	$\text{Sr}_2\text{Sc}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{AlO}_5$	973	$1 \times 10^{-4}$
$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{CeO}_8$	673	$1.5 \times 10^{-3}$	$\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ScAlO}_5$	973	$1 \times 10^{-4}$

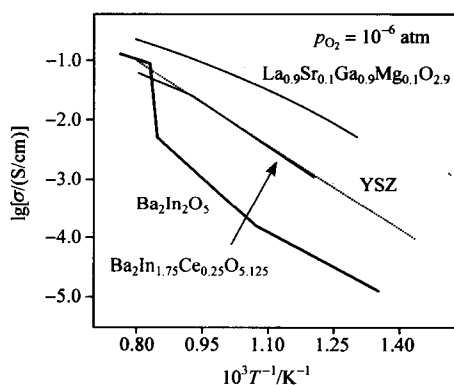


图 4.25  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  和 Ce 掺杂  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  氧离子电导率的 Arrhenius 曲线

图 4.25 对  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  和 Ce 掺杂  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  氧离子电导率的 Arrhenius 曲线作了比较。氧分压与  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  电导率的关系表明,在  $p_{\text{O}_2}$  高于  $10^{-3}\text{atm}$  时,以空穴传导为主,随着  $p_{\text{O}_2}$  下降,氧离子传导占主导地位。 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  电导率在  $900^\circ\text{C}$  出现突变。这可以解释为氧空位结构从有序排列向无序排列过渡,也就是说,从氧空位整齐排列的钙铁石结构转变为氧空位无序排列的类钙钛矿结构。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  电解质也有一个类似的突变。 $900^\circ\text{C}$  以上,  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  氧离子电导率与 YSZ 具有可比性。

为了消除有序/无序转变,并在低温下稳定这一结构,几个研究小组已经对  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  掺杂剂的效果进行了研究。例如,图 4.26 给出了 Ce 掺杂  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  电导率与温度的关系。Ce 掺杂抑制了  $900^\circ\text{C}$  时大的突变,但是,高温电导率也下降了。

通过在 A 和/或 B 位选择性掺杂,尝试将这种无序相稳定在低温,已经获得了成功,Kendall 等<sup>[94]</sup>观察到在一些物相中有相当高的氧离子电导率。对于  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  来说,在 Ba 位掺杂 La,最有希望提高氧离子电导率。 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$  离子电导率的 Arrhenius 曲线表明,其效果与 Ce 掺杂相似,随着 La 掺杂量的增加,Arrhenius 曲线中的突变点向低温方向移动,并在  $x=0.2$  时消失。因为随着 La 的增加,点阵氧的数量减少,所以通过掺杂 La,可以使氧的无序结构稳定。高温时电导率将由于 Ba 位掺杂 La 而进一步提高。这个体系中,当  $x=0.6$  时,离子电导率最高,并且比 8% (摩尔分数)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定  $\text{ZrO}_2$  的电导率还要高。

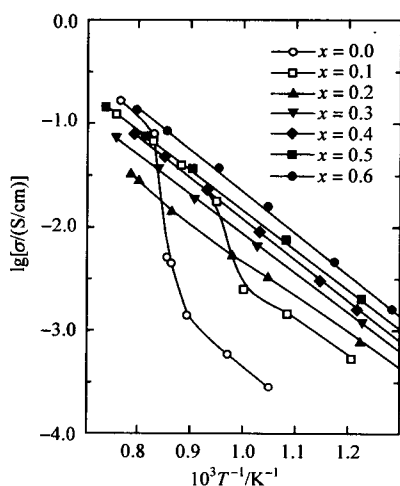


图 4.26  $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$  电导率的 Arrhenius 曲线

Fisher 等<sup>[96]</sup>通过原子模型技术对缺陷能进行模拟,结果发现在低温相时 Frenkel 氧对是主要的内部缺陷,氧离子首先通过这些缺陷沿[001]方向扩散。也有人预测, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  在还原气氛中比在氧化气氛中更稳定,还原涉及从八面体层中去除氧,而氧化则涉及在间隙位置嵌入氧离子。另外,模拟表明这种氧化物表现出质子传导。实际上,Zhang 等<sup>[97]</sup>和 Schober 等<sup>[98]</sup>报道了  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  在低于  $400^\circ\text{C}$  时呈现质子电导。该氧化物所呈现的质子电导已经被一些研究单位证实,质子电导出现在  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的结晶相中。

#### 4.7.2 非立方氧化物

很大程度上讲,已知的快离子导体都具有立方或类立方晶格结构;即使镓酸镧和铟酸钡也不例外,因为它们都是类立方结构。因此,普遍认为晶格中高对称性是产生快离子电导的基本要求。迄今为止,文献中还没有报道在非立方型氧化物中存在值得关注的氧离子电导。Nakayama 等<sup>[99,100]</sup>报道的六方磷灰石( $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  和  $\text{Nd}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ )中的氧离子电导率引起了关注。

图 4.27 比较了掺杂 Bi 氧化物和掺杂 YSZ 的  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  氧离子电导率。在  $600^\circ\text{C}$  以上,这种氧化物的电导率并不比 YSZ 的高。但是,在低温下, $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  的电导率比传统的氧离子导体更高。Sansom 等<sup>[101]</sup>研究了这种氧化物中晶体结构与氧离子电导率的关系。 $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  修饰的空间结构属于六方空间群  $P-3$  (no. 147),  $a=b=972.48\text{pm}$ ,  $c=718.95\text{pm}$ 。这表明  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  具有独特的氧通道结

构,结果在这些通道的无序处获得了高的氧传导率<sup>[101]</sup>。另一方面,也有关于铋基氧化物的报道,就是所谓的 BIMEVOX,也是具有非立方结构的高氧离子导体,但是,它只存在于有限的氧分压范围内<sup>[102]</sup>,这限制了它在 SOFC 中的应用。

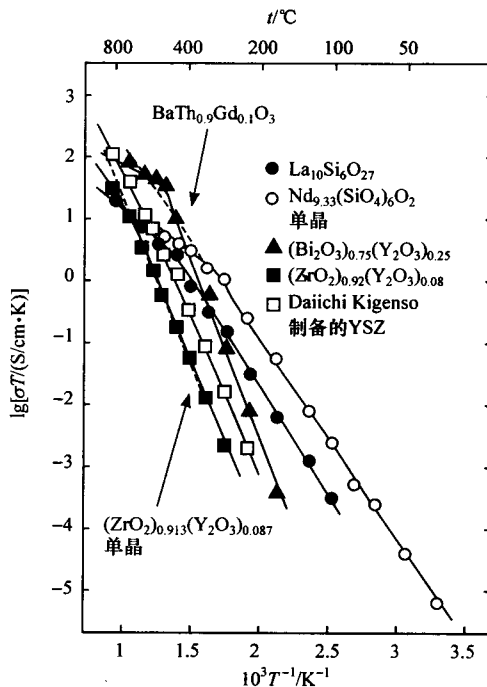


图 4.27  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  和  $\text{Nd}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  基氧化物与传统氧离子导体氧离子电导率的比较

$\text{La}$  缺位  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  在一个很宽的氧分压范围内也呈现出了快氧离子电导<sup>[103]</sup>。 $\text{La}_2\text{GeO}_5$  晶体结构属单斜晶系,空间群为  $P2_1/c$ 。它包括两种形式的氧:一种氧与  $\text{Ge}$  形成共价键,构成  $\text{GeO}_4$  四面体单元;另一种氧桥连在  $\text{La}$  和  $\text{GeO}_4$  之间。从化学键的强度考虑,桥连氧更容易形成迁移位。 $\text{La}$  缺位使电导率增大,在  $x=0.39$  处,  $\text{La}_{2-x}\text{GeO}_{5-\delta}$  的电导率最大。通过对  $\text{H}_2\text{-O}_2$  和  $\text{N}_2\text{-O}_2$  气体浓差电池测量,估计出  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  中的氧离子迁移数。图 4.28 对电导率进行比较,清楚地表明  $700^\circ\text{C}$  时  $\text{La}_{1.61}\text{GeO}_{5-\delta}$  氧离子电导率远高于 YSZ 的电导率,几乎与  $\text{Gd}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$  或  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  的电导率一致。但是,在低温下,因为活化能变化,  $\text{La}_{1.61}\text{GeO}_{5-\delta}$  的氧离子电导率变得很小。可以通过氧空位结构从有序到无序的转变来对此做出解释。在这些温度下,  $\text{La}_{1.61}\text{GeO}_{5-\delta}$  有如此高的电导率,使人们考虑将其用作 SOFC 的电解质。

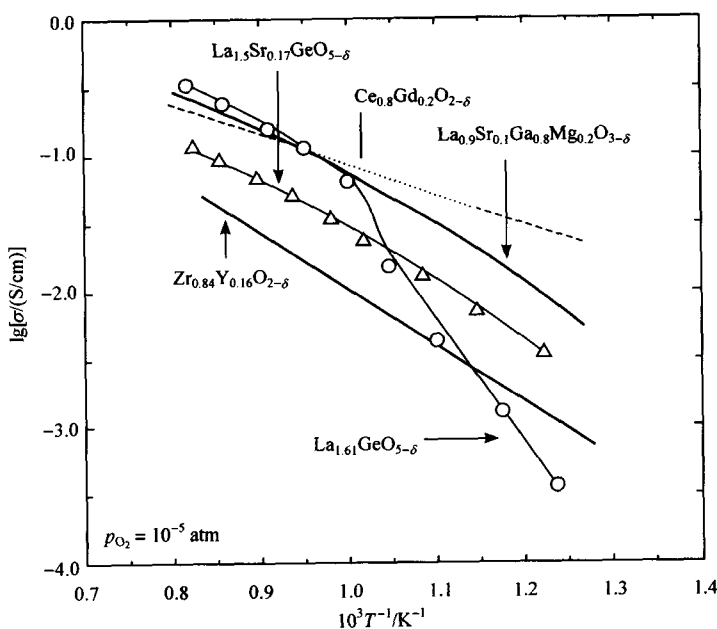
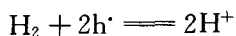


图 4.28  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  基氧化物与传统氧离子导体氧离子电导率的比较

#### 4.8 质子传导氧化物

质子传导氧化物也可以作为中温 SOFC 电解质。在本节中,将对钙钛矿结构中高温质子导体做简单介绍。因为质子是最小的正离子,所以其迁移率很高,在一些材料中,低温时就可以获得很高的离子电导率。Iwahara 等<sup>[104]</sup>在  $\text{BaCeO}_3$  基化合物中,首先发现了高温时氧化物电解质中的质子传导性能,当稀土金属阳离子掺杂  $\text{BaCeO}_3$  的 Ce 位时,可以获得高的电导率。但是,掺杂  $\text{BaCeO}_3$  中的质子电导率仍然比  $\text{LaGaO}_3$  或 Sm 掺杂的  $\text{CeO}_2$  中的氧离子电导率低,并且  $\text{BaCeO}_3$  的化学稳定性较差,特别是在  $\text{CO}_2$  气氛中。

单纯的  $\text{SrCeO}_3$  或  $\text{BaCeO}_3$  本身不是良好的导体。但是,当以这些化合物为母体,掺入变价阳离子,主要是稀土阳离子如 Y 或 Yb 时,就会出现电子空穴传导。例如,  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$  在  $800^\circ\text{C}$ 、干燥空气中,电子空穴电导率是  $0.01\text{S/cm}$ 。当这种氧化物暴露在潮湿的空气中时,质子作为电荷的载体将在晶格中发生如下反应。



由于质子传导,电导率也相应增加。 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$  在潮湿空气中,电导率约为  $0.002 \text{ S/cm}$ 。图 4.29 比较了优选的几种钙钛矿结构化合物的质子电导率<sup>[105]</sup>。通常来看,其质子电导率按如下顺序增加: $\text{BaCeO}_3 > \text{SrCeO}_3 > \text{SrZrO}_3 > \text{CaZrO}_3$ 。另一方面,化学稳定性将按此顺序衰减, $\text{SrZrO}_3$  的稳定性最好。因此,就燃料电池应用来说, $\text{SrZrO}_3$  将是最佳选择。

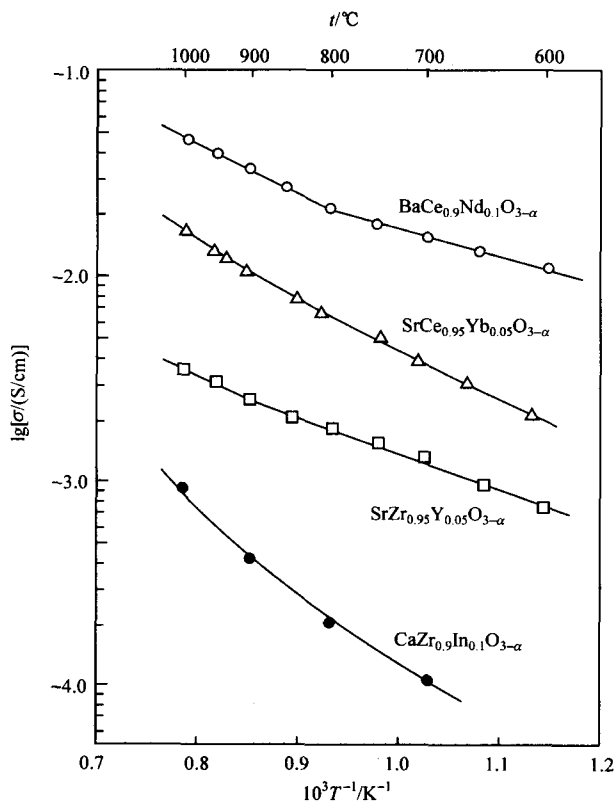


图 4.29 钙钛矿氧化物质子电导比较

有报道称,采用 Gd 掺杂  $\text{BaThO}_3$  和  $\text{BaTbO}_3$  作为中温 SOFC 质子传导电解质是可行的<sup>[106,107]</sup>。Sammells 等<sup>[108]</sup>报道  $\text{BaTh}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}_2\text{Gd}_2\text{O}_5$  和  $\text{Sr}_2\text{Dy}_2\text{O}_5$  很可能是快质子导体。虽然还没有关于这些氧化物中质子传导详细测量的相关报道,但是,通过功率密度曲线上的电阻可以估算出  $550^\circ\text{C}$  质子电导率高达  $8.7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。然而,对于用作 SOFC 电解质的所有质子电导陶瓷,最关键的问题是\*\*提高其化学稳定性\*\*。



## 4.9 小 结

在过去的数十年中,为寻求用作 SOFC 电解质的备选材料,人们对多种氧化物进行了广泛研究。现在看来,仍然认为  $\text{ZrO}_2$  基化合物是最好的电解质材料,因为它在还原气氛中具有良好的稳定性,电子电导率低,并且  $800^\circ\text{C}$  以上时具有可以满足要求的氧离子电导率。SOFC 最近的发展趋势是在低温下工作。从 YSZ 电导率和机械性能数据看,以 YSZ 薄膜为电解质的电池,估计最低工作温度为  $700^\circ\text{C}$  左右。铈掺杂  $\text{ZrO}_2$  比 YSZ 的电导率更高,如果铈的价格可以接受,有望应用在  $700^\circ\text{C}$  以下。

氧化铈基电解质电池可以在  $550^\circ\text{C}$  甚至更低温度下工作。为了提高工作温度,可以在 CGO 上加一层 YSZ 薄膜,形成双层电解质,以避免电子电流。此时,在界面处的内部扩散问题对电解质寿命来说是至关重要的。

钙钛矿结构化合物也可以作为电解质材料。这里最有可能的备选材料是 Sr 和 Mg 掺杂的  $\text{LaGaO}_3$ 。其他可能的钙钛矿是 Ce 或 La 掺杂的  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 。还发现了包括  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  的其他离子传导型氧化物。质子导体如 Y 或 Yb 掺杂的  $\text{SrCeO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$  或  $\text{BaCeO}_3$  也是高效电解质,但是应首先解决电解质与  $\text{CO}_2$  的反应问题。

## 参 考 文 献

- [1] W. Nernst, *Z. Elektrochem.*, **6** (1899) 41.
- [2] E. Baur and H. Preis, *Z. Electrochem.*, **43** (1937) 727.
- [3] T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70** (1970) 339.
- [4] N. Q. Minh and T. Takahashi, in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [5] T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.* **7** (1977) 299.
- [6] B. C. H. Steele, in *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, ed. T. Takahashi, World Scientific, Singapore (1989).
- [7] E. Koch and C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **B38** (1937) 295.
- [8] F. Kroger and H. J. Vink, in *Solid State Physics*, Vol. 3, eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1965, p. 304.
- [9] J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 13.
- [10] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda and N. Imanishi, *Solid State Ionics*, **121** (1999) 133.
- [11] W. W. Baker and O. Knop, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **19** (1971) 15.
- [12] D. K. Hohnke, in *Fast Ion Transport in Solid*, eds. P. Vashista, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, North Holland, Amsterdam, 1968, p. 669.

- [13] R. E. Carter and W. L. Roth, in *Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems*, ed. C. B. Alcock, IMM, London, 1968, p. 653.
- [14] J. A. Kilner and R. J. Brook, *Solid State Ionics*, **6** (1982) 237.
- [15] S. Nowick, *Comments Solid State Phys.*, **9** (1979) 85.
- [16] J. A. Kilner and B. C. H. Steele, in *Nonstoichiometric Oxides*, ed. O. T. Sorensen, Academic Press, London, 1981, p. 233.
- [17] P. S. Manning, J. D. Sirman, R. A. De Souza and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **100** (1997) 1.
- [18] J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **8** (1983) 201.
- [19] R. G. Anderson and A. S. Nowick, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 547.
- [20] V. Butler, C. R. A. Catlow, B. E. F. Fender and J. H. Harding, *Solid State Ionics*, **8** (1983) 109.
- [21] V. Butler, C. R. A. Catlow, B. E. F. Fender and J. H. Harding, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 539.
- [22] M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura, *Solid State Ionics*, **86/88** (1996) 1131.
- [23] R. A. Miller, J. L. Smialek and R. G. Garlik, in *Science and Technology of Zirconia*, eds. A. H. Heuer and L. W. Hobbs, Advances in Ceramics, vol. 3, American Ceramics Society, Columbus, OH, 1981, p. 241.
- [24] R. Ruh, H. J. Garnett, R. F. Donagala and V. A. Patel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (1977) 399.
- [25] O. Yamamoto, *Electrochemi. Acta*, **45** (2000) 2423.
- [26] H. Uchida, H. Suzuki and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1998) 615.
- [27] O. Yamamoto, Y. Arachi, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai and Y. Nakamura, *Solid State Ionics*, **79** (1995) 137.
- [28] Y. Arachi, T. Ashai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, K. Kawada and C. Tamakoshi, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A520.
- [29] Y. Mizutani, M. Kawai, K. Nomura, Y. Nakamura and O. Yamamoto, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 37.
- [30] W. Weppner, *J. Solid State Chem.*, **20** (1977) 305.
- [31] T. Kudo and Y. Obayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 419.
- [32] H. L. Tuller and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975) 255.
- [33] M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 63.
- [34] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 95.
- [35] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi and H. Arai, *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988) 527.
- [36] H. Yahiro, K. Eguchi and H. Arai, *Solid State Ionics*, **36** (1989) 71.
- [37] M. Godickemeier, K. Sasaki and L. J. Gauckler, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1635.
- [38] M. Godickemeier and L. J. Gauckler, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 414.

- [39] T. Tsai and S. A. Barnett, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 274.
- [40] A. O. Isenberg, in *Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, May 1977, eds. D. E. McIntyre, S. Srinivasan and F. G. Will, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV77-6, 1977, p. 572.
- [41] U. B. Pal and S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1980) 2937.
- [42] M. Kuroishi, S. Furuya, K. Hiwatashi, K. Omoshiki, A. Ueno and M. Aizawa, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 88.
- [43] R.-H. Song, K.-S. Song, Y.-E. Ihm and H. Yokokawa, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 1073.
- [44] S. C. Singhal, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 166.
- [45] J. P. Ouweltjes, F. P. F. van Berkel, P. Nammensma and G. M. Christie, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 803.
- [46] R. Doshi, V. L. Richards, J. D. Carter, X. Wang and M. Krumpelt, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1273.
- [47] Y. Mizutani, M. Kawai, K. Nomura, Y. Nakamura and O. Yamamoto, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 185.
- [48] S. P. Simner, J. W. Stevenson, K. D. Meinhardt and N. J. Canfield, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 1051.
- [49] M. Pirzada, R. W. Grimes, L. Minervini, J. F. Maguire and K. E. Sickafus, *Solid State Ionics*, **140** (2001) 201.
- [50] S. A. Kramer and H. L. Tuller, *Solid State Ionics*, **82** (1995) 15.
- [51] M. O'Connell, A. K. Norman, C. F. Hüttermann and M. A. Morris, *Catalysis Today*, **47** (1999) 123.
- [52] R. A. De Souza and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **106** (1998) 175.
- [53] T. Takahashi and H. Iwahara, *Energy Conversion*, **11** (1971) 105.
- [54] J. Mizusaki, I. Yasuda, J. Shimoyama, S. Yamauchi and K. Fueki, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 467.
- [55] D. Lybye and N. Bonanos, *Solid State Ionics*, **125** (1999) 339.
- [56] D. Lybye, F. W. Poulsen and M. Mogensen, *Solid State Ionics*, **128** (2000) 91.
- [57] K. Nomura and S. Tanabe, *Solid State Ionics*, **98** (1997) 229.
- [58] M. Cherry, M. S. Islam and C. R. A. Catlow, *J. Solid State Chem.*, **118** (1995) 125.
- [59] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 3444.

- [60] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Mizuhara and Y. Takita, *Solid State Ionics*, **70/71** (1994) 234.
- [61] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, in *2nd Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, eds. T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrell and H. L. Tuller, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV92-12, 1994, p. 85.
- [62] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 3801.
- [63] P. Majewski, M. Rozumek and F. Aldinger, *J. Alloys Compounds*, **329** (2001) 253.
- [64] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *Solid State Ionics*, **79** (1995) 147.
- [65] M. Feng and J. B. Goodenough, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31** (1994) 663.
- [66] P. N. Huang and P. Petric, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1644.
- [67] K. Huang, R. Tichy and J. B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 2565.
- [68] M. Hrovat, Z. Samardzija, J. Holc and S. Bernik, *J. Mater. Res.*, **14** (1999) 4460.
- [69] K. Huang, M. Feng and J. B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 1100.
- [70] J. Drennan, V. Zelizko, D. Hay, F. T. Ciacchi, S. Rajendran and S. P. S. Badwal, *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 79.
- [71] Y. Du and N. M. Sammes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 727.
- [72] J. Wolfenstine, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2** (1999) 210.
- [73] I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamakawa and T. Koyama, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 381.
- [74] T. Yamada, J. Akikusa, K. Adachi, K. Hoshino, T. Ishihara and Y. Takita, *Extended Abstract of 9th Symposium on Solid Oxide Fuel Cell in Japan*, 2000, p. 25.
- [75] R. T. Baker, B. Gharbage and F. M. B. Marques, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 3130.
- [76] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 301.
- [77] J. H. Kim and H. I. Yoo, *Solid State Ionics*, **140** (2001) 105.
- [78] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita and K. Yamaji, *Fuel Cell*, **1** (2001) 117.
- [79] T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayama, H. Nishiguchi and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3177.
- [80] K. Huang, J. H. Wan and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A788.
- [81] K. Huang, M. Feng, J. B. Goodenough and M. Schmerling, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3630.
- [82] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, **108** (1998) 415.

- [83] K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, N. Sakai and H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 389.
- [84] H. Hayashi, M. Suzuki and H. Inaba, *Solid State Ionics*, **128** (2000) 131.
- [85] T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 2747.
- [86] S. Kim, M. C. Chun, K. T. Lee and H. L. Lee, *J. Power Sources*, **93** (2001) 279.
- [87] T. Ishihara, H. Furutani, M. Honda, T. Yamada, T. Shibayama, T. Akbay, N. Sakai, H. Yokokawa and Y. Takita, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2081.
- [88] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich and P. E. Kerko, *J. Memb. Sci.*, **163** (1999) 307.
- [89] V. Thangadurai, A. K. Shukla and J. Gopalakrishnan, *Chem. Commun.*, (1998) 2647.
- [90] T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 1322.
- [91] T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi and Y. Takita, *Chem. Commun.*, (1999) 1227.
- [92] J. Akikusa, K. Adachi, K. Hoshino, T. Ishihara and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A1275.
- [93] J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Diaz and Y. S. Zhen, *Solid State Ionics*, **44** (1990) 21.
- [94] K. R. Kendall, C. Navas, J. K. Thomas and H. C. zur Loye, *Solid State Ionics*, **82** (1995) 215.
- [95] K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda and T. Atake, *Solid State Ionics*, **140** (2001) 301.
- [96] C. A. J. Fisher and M. S. Islam, *Solid State Ionics*, **118** (1999) 355.
- [97] G. B. Zhang and D. M. Smyth, *Solid State Ionics*, **82** (1995) 153.
- [98] T. Schober, J. Friedrich and F. Krug, *Solid State Ionics*, **99** (1997) 9.
- [99] S. Nakayama and M. Sakamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** (1998) 1413.
- [100] S. Nakayama, *Mater. Integration*, **12** (1999) 57.
- [101] J. E. Sansom, D. Richings and P. R. Slater, *Solid State Ionics*, **139** (2001) 205.
- [102] F. Abraham, J. C. Boivin, G. Mairesse and G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **40-41** (1990) 934.
- [103] T. Ishihara, H. Arikawa, T. Akbay, H. Nishiguchi and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 203.
- [104] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono and K. Ogaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 529.
- [105] H. Iwahara, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **27** (1992) 112.
- [106] R. L. Cook, R. C. MacDuff and A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3309.
- [107] R. L. Cook, J. J. Osborne, J. H. White, R. C. MacDuff and A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) L19.
- [108] A. F. Sammells, R. L. Cook, J. H. White, J. J. Osborne and R. C. MacDuff, *Solid State Ionics*, **52** (1992) 111.

## 第 5 章 阴 极

Harumi Yokokawa 和 Teruhisa Horita

### 5.1 引 言

SOFC 阴极必须具备以下特性:电导率高,氧还原催化活性高,与其他电池组元相容。在 SOFC 发展的初期,由于没有找到其他合适的材料,一般采用铂做阴极。但是,铂很贵,就成本而言,使用铂对商业化 SOFC 电站来讲是不切实际的。廉价的钙钛矿<sup>[1]</sup>具有阴极所要求的特性,因此引起了广泛关注。在 1969 年, Tedmon 等对  $\text{LaCoO}_3$  作阴极的电池进行了实验<sup>[2]</sup>,在电池运行初期其性能良好,但是,由于  $\text{LaCoO}_3$  与氧化钇稳定氧化锆(YSZ)电解质反应,随着运行时间,其性能衰减严重。接下来对阴极材料的关注便转移到锰酸镧。尽管锰酸镧基阴极材料工作性能衰减不严重,但是人们发现在较高温度下制备电池时,锰酸镧可能与 YSZ 发生反应<sup>[3]</sup>。

随着电化学气相沉积法制备电解质<sup>[4]</sup>技术的发展,无封接管式电池的成功,刺激了人们对更经济的泥浆/烧结工艺<sup>[5]</sup>制备 SOFC 组件的研究。为了成功利用这项技术,在电池制备过程中,必须避免阴极与 YSZ 电解质间发生化学反应,以确保阴极性能不衰减。为此,需要采用热力学方法来研究  $\text{LaMnO}_3$  与 YSZ 的反应<sup>[6]</sup>,为了防止生成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,建议采用 A 位 La 缺陷型  $\text{LaMnO}_3$  作阴极。正如 Dokiya 等<sup>[7]</sup>在电池测试方面、Ipponmatsu 等<sup>[8]</sup>在 1kW 管式电池系统试验所证实的那样,它的使用防止了  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的形成,结果,阴极表现出更好的性能。Aizawa 等<sup>[9]</sup>也使用 A 位缺陷型  $\text{LaMnO}_3$  作阴极,采用湿浆/烧结工艺制备了管式电池,获得了与电化学气相沉积 YSZ 电解质制备的电池<sup>[4]</sup>同样的性能。

对于中温 SOFC,由 Sr 掺杂  $\text{LaMnO}_3$  与 YSZ 组成的复合阴极表现出良好的性能<sup>[10]</sup>。对于氧化钪电解质<sup>[11]</sup>,已经开发了一种  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$  (LSCF) 基阴极<sup>[12]</sup>。

在本章中,钙钛矿的物理特性和物理化学特性对理解电化学特性非常重要,这些细节重点强调了氧的非化学计量方面化合价稳定性的影响、晶体结构、电导率、热膨胀和与 YSZ 电解质的化学反应性。然后,在  $\text{LaMnO}_3$  阴极方面,重点讨论了如何防止生成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。讨论了中温 SOFC 阴极,阴极材料与氧化物陶瓷连接体和金属连接体的匹配,除了传统的  $\text{LaMnO}_3$  阴极,本章还对铬中毒也进行了重点讨论。最后,简要介绍了阴极材料的制备方法。

## 5.2 钙钛矿阴极材料的物理特性和物理化学特性

### 5.2.1 点阵结构、氧的非化学计量数及化合价的稳定性

钙钛矿  $\text{ABO}_3$  的晶格结构如图 5.1 所示。这种氧化物包含 3 种元素:大尺寸阳离子  $\text{A}^{n+}$ 、小尺寸阳离子  $\text{B}^{(6-n)+}$  和氧离子  $\text{O}^{2-}$ , 其中  $n$  是 A 离子的正电荷数。阳离子  $\text{B}^{(6-n)+}$  被 6 个氧离子包围, 而阳离子 A 周围有 12 个配位氧离子; 通常把有 12 个配位离子的位置称为 A 位, 把有 6 个配位离子的位置称为 B 位。对于这种结构来讲, Goldschmidt 容纳因子可以用来判定阳离子与阴离子的几何相容性。

Goldschmidt 容纳因子定义如下

$$t = (r_{\text{A}} + r_{\text{O}}) / [2^{1/2}(r_{\text{B}} + r_{\text{O}})] \quad (1)$$

式中,  $r_{\text{A}}$ 、 $r_{\text{B}}$ 、 $r_{\text{O}}$  分别是 A、B、O 离子的有效离子半径。

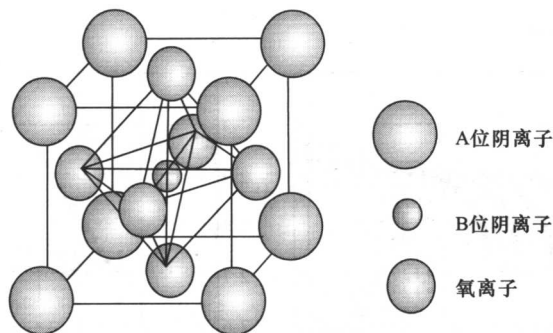


图 5.1 钙钛矿  $\text{ABO}_3$  点阵结构示意图

通常, 对于各自的配位数, Shannon 离子半径可以评价容纳因子。当容纳因子相近时, 晶体结构是理想的立方体。否则, 晶体就会出现斜方或菱面体变形。

未掺杂、化学计量组成的  $\text{LaMnO}_3$  在  $25^\circ\text{C}$  时呈现斜方晶体结构, 在高于  $600^\circ\text{C}$  时呈现菱面体结构<sup>[14]</sup>。晶体转换温度主要取决于氧的化学计量数, 因此也就是取决于 Mn 的平均化合价。随着氧含量增加, 晶相转变温度迅速下降。低价阳离子(如  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ )取代  $\text{La}^{3+}$  或者是 A 位缺陷都会提高  $\text{Mn}^{4+}$  在  $\text{LaMnO}_3$  晶格中的浓度, 最终降低了晶相转变温度。虽然, 纯净的  $\text{LaMnO}_3$  不是立方体结构, 但是,  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$  在  $1000^\circ\text{C}$  左右则呈现立方体结构。

$\text{LaMnO}_3$  基钙钛矿最令人感兴趣的是氧的非化学计量组成及相关的缺陷结构<sup>[15~24]</sup>; 也就是说, 除了缺氧区, 还出现了过氧区, 如图 5.2(a)所示。图 5.2(b)~(d)给出了  $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{O}_3$  中氧含量与氧分压的关系<sup>[15]</sup>。对于  $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  和  $x < 0.4$  的  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{O}_3$  来讲, 在影响氧电势方面, 氧含量出现了

两个稳定区间:一个是在高氧分压区,过氧量( $3+d$ )附近[图 5.2(a)区间 1 处];另一个是在低氧分压区,符合化学计量组成附近[图 5.2(a)区间 3 处]。过氧区值得特别关注,因为钙钛矿晶格中不允许氧出现在间隙位置,因此用缺陷化学理论很难来解释“过氧区”的形成。

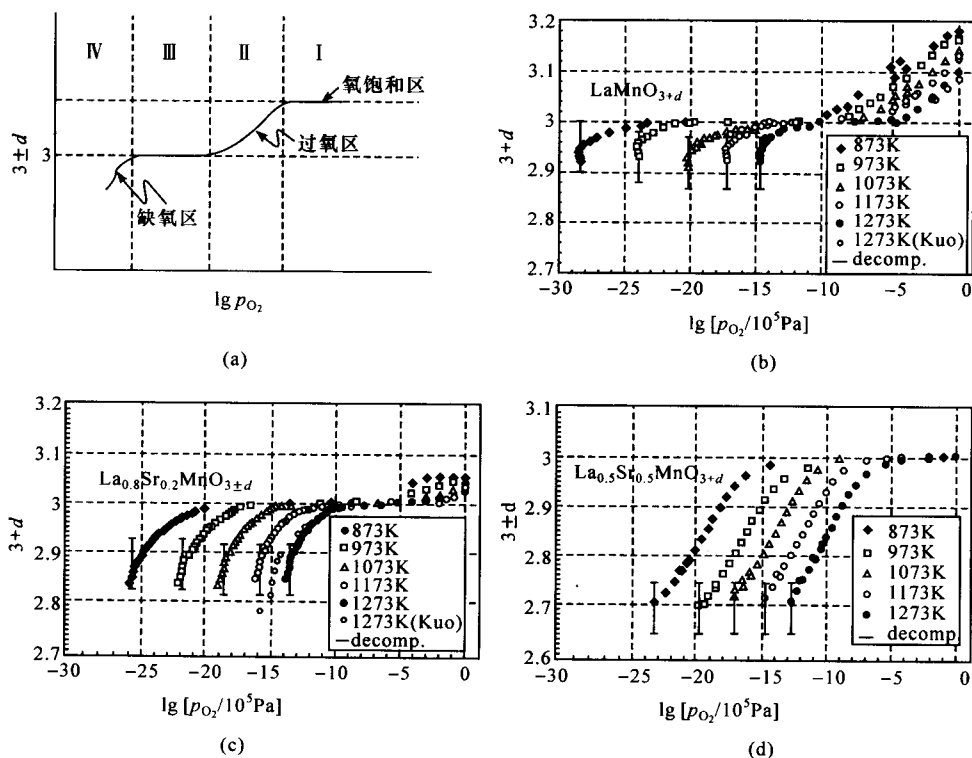


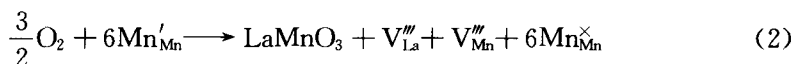
图 5.2  $\text{LaMnO}_3$  氧非化学计量数与氧分压的关系<sup>[15]</sup>

(a) 非化学计量氧的示意图; (b)  $\text{LaMnO}_{3\pm d}$  中的氧含量;

(c)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm d}$  中的氧含量; (d)  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm d}$  中的氧含量

基于在 A、B 位置形成金属空位的考虑,许多实验已经开始采用热重分析法来分析结果。与 B 位相比,在 A 位更容易生成金属空位。有时,人们常常将结构中“氧过量”与 A 位缺陷一同讨论。通常可以通过热重分析结果的重现性来验证缺陷模型的有效性。但是,必须注意:好的重复性并不一定意味着所采用的缺陷模型是恰当的。例如,Roosmalen 和 Cordfunke<sup>[17~20]</sup> 试图用以下假设来解释氧过量组成中的缺陷结构:  $[\text{Mn}_{\text{Mn}}] (= [\text{Mn}^{4+}])$  是常数,与 Sr 含量和氧的非化学计量数无关,在过氧区,间隙氧回到氧空位(氧的复位)导致  $\text{Mn}_{\text{Mn}} (= \text{Mn}^{2+})$  氧化为  $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times} (= \text{Mn}^{3+})$ ;

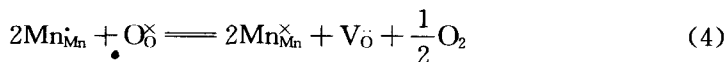




$$K_{\text{OX}} p_{\text{O}_2}^{3/2} = \frac{[\text{V}'''_{\text{La}}][\text{V}'''_{\text{Mn}}][\text{Mn}^{\times}_{\text{Mn}}]^6}{[\text{Mn}'_{\text{Mn}}]^6} \quad (3)$$

计算结果与热重分析结果非常吻合。但是,假设 $[\text{Mn}_{\text{Mn}}](=[\text{Mn}^{4+}])$ 是常数可能不准确。这一假设意味着随着氧电势的下降, $\text{Mn}^{3+}$ 的浓度将比 $\text{Mn}^{4+}$ 的浓度低。这种假设在实际平衡反应系统中不会出现。这种结果的原因是,没有准确的考虑空位之间可能发生的反应。近来,计算机的快速发展已经很容易完成复杂的化学平衡计算。事实上,Yokokawa等<sup>[25]</sup>采用建立不同的La位缺陷与氧电势的函数关系,来解释 $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_{(3-d)}$ 中氧的非化学计量组成,并通过单一模型成功重复了热重分析结果。模型中各种锰离子浓度,确定了氧电势,这符合普通化学的解释。近来,Mizusaki等<sup>[15]</sup>提出一种缺陷晶簇模型,用来解释在 $x > 0.4$ 时, $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ 过氧区消失的现象。除了金属空位之外,他们还提出了一个“空位封闭的空间”,即对每一个稳定的阳离子空位,在它的周围区域内不能再有空位;对于金属空位( $\text{V}'''_{\text{La}}$ ),这些空间覆盖了9个晶胞单元空间;而对于 $\text{Sr}'_{\text{La}}$ ,Sr占据了3个晶胞单元空间。晶格中可以存在的“空位封闭空间”的最大数目决定了过氧量的最大值。对于 $x > 0.4$ ,在金属空位周围,没有空位封闭空间的间隙,这种模型能很好地解释氧过量区的消失。但是,在Mizusaki模型中,仍然没有修正 $[\text{Mn}_{\text{Mn}}](=[\text{Mn}^{4+}])$ 是常数的假设。

如图5.2(a)所示第二个平台区域。随着氧分压减少, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ 氧化物组成转变为正常的化学计量组成,即使在更低的氧分压区域内[图5.2(a)中区域4],这些氧化物从化学计量组成上表现为缺位,并形成氧空位。根据Mizusaki理论<sup>[15]</sup>,氧空位的形成可用下式表示:



这里, $\text{Mn}^{4+}$ 似乎不会再还原为 $\text{Mn}^{2+}$ 。

### 5.2.2 电导率

$\text{LaMnO}_3$ 基钙钛矿中Mn价态的变化,表现为典型的p型电导。在 $700^\circ\text{C}$ 时这些材料的电导率大于 $10\text{S/cm}$ 。通过低价阳离子(如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ )取代 $\text{La}^{3+}$ 或者其他阳离子( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 等)掺杂,可以提高电导率,适合作为阴极材料<sup>[21~23,26]</sup>。

研究发现,钙、锶掺杂 $\text{LaMnO}_3$ 可以提高电导率,这些掺杂剂不但有很高的电导率,而且具有合适的热膨胀系数,并且和其他电池组元之间具有良好的化学相容性。当一个 $\text{Sr}^{2+}$ 离子取代一个 $\text{La}^{3+}$ 离子后,为了保持电中性,在 $\text{Mn}^{3+}$ 位置上形成了一个电子空穴,这样就提高了电导率:

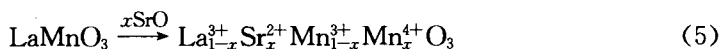


图 5.3 给出了电导率与温度的关系<sup>[26]</sup>。图中拟合的直线表明了小极子跳跃传导,常用式(6)表达:

$$\sigma T = (\sigma T)^\circ \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = A\left(\frac{h\nu^\circ}{\kappa}\right)c(1-c)\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

式中,  $(\sigma T)^\circ$  和  $E_a$  分别是指前因子和活化能;  $A$  是常数;  $c$  是原位载流子数, 因此  $c(1-c)$  表示载流子从所占位置向未被占据位置跳跃的概率。

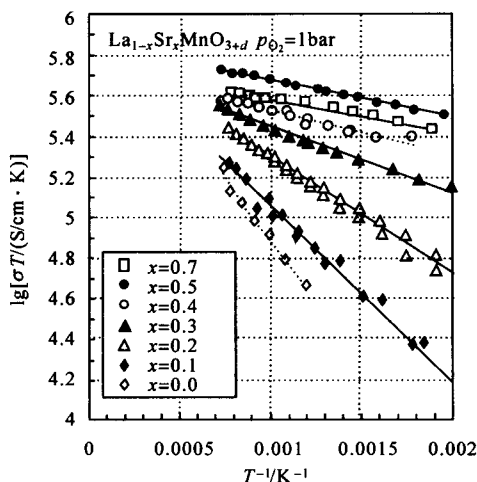


图 5.3 Sr 掺杂  $\text{LaMnO}_{3\pm d}$  电导率与温度倒数的关系

电子能带理论可以解释跳跃传导与 Mn 平均化合价的关系。过氧时,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{3+d}$  ( $d > 0$ ) 的电导率与化学计量氧含量的 ( $d = 0$ ) 的电导率相同。缺氧时,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{3+d}$  ( $d < 0$ ) 的电导率主要是由 Mn 的平均化合价和温度决定。大部分电导是由电子越过 Mn 的能垒  $e_g \uparrow$  而产生的<sup>[26]</sup>。

任何化学计量组成的 A 位缺陷 ( $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+d}$ ,  $0 < x < 0.1$ ) 都影响电导率。根据 Mizusaki 等<sup>[27]</sup> 的观点, La 缺位型  $\text{LaMnO}_3$  的电导率更低。图 5.4 给出  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+d}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$ ) 非化学计量数、电导率和热电系数 (Seebeck coefficient) 与氧分压的函数关系。在过氧区, 电导率 ( $\sigma$ ) 和热电系数 ( $Q$ ) 基本上是常数, 与氧含量和金属空位无关。因此, 过氧区载流子的浓度与化学计量组成  $\text{LaMnO}_3$  的载流子的浓度相同。在缺氧区, 电导率随氧分压减少而降低, 热电系数却随氧分压减少而增大。这表明载流子浓度随着氧分压降低而减少。在 La 缺位型  $\text{LaMnO}_3$  中, 电导率降低是由空穴移动率减小造成的。

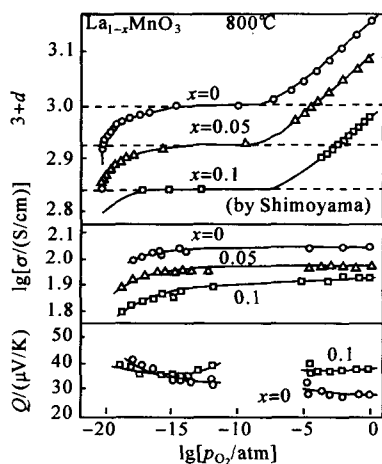


图 5.4  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3\pm d}$  ( $x=0, 0.05, 0.1$ ) 非化学计量数、电导率和热电系数与氧分压的函数关系<sup>[27]</sup>

### 5.2.3 热膨胀

为了降低电池制备和运行过程中的应力, 阴极热膨胀系数应该与其他 SOFC 组元的相匹配, 特别是与电解质和连接体的。未掺杂的  $\text{LaMnO}_3$  在  $35\sim 1000^\circ\text{C}$  范围内, 热膨胀系数 (TEC) 是  $(11.2\pm 0.3)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ <sup>[28]</sup>。表 5.1 汇总了未掺杂和掺杂  $\text{LaMnO}_3$  的热膨胀系数<sup>[28, 29]</sup>。

表 5.1  $\text{LaMnO}_3$  基钙钛矿的热膨胀系数<sup>[28, 29]</sup>

组成	热膨胀系数/ $(10^{-6}\text{K}^{-1})$	组成	热膨胀系数/ $(10^{-6}\text{K}^{-1})$
$\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$	11.2	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	11.3
$\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$	11.7	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	11.8, 12.0
$\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	12.0	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	12.6
$\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	12.4	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	10.6
$\text{La}_{0.69}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$	12.8	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	10.0
$\text{LaMnO}_3$	12.5	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	10.5
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	11.2	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$	11.7

少量 A 位缺陷  $\text{LaMnO}_3$  ( $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$ ) 的热膨胀系数低于化学计量组成  $\text{LaMnO}_3$  的热膨胀系数。这主要是由于 A 位缺陷引起晶体结构的改变。随着  $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$  中 Sr 掺入量的增加, 其热膨胀系数随之增大。

近来, Mori 等<sup>[29]</sup>观察到热膨胀系数不随掺杂浓度变化而变化的异常现象: 也

就是说,掺杂摩尔分数为 0.1~0.2 左右时,热膨胀系数出现了最小值。对于  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ , 已报道的热膨胀系数最小值分别是  $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  和  $11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。他们也观察到由于热循环引起热膨胀曲线滞后现象。值得注意的是,在实验中,他们制备了致密电极,而 SOFC 使用的是多孔电极;在多孔电极中,经过热循环后,没有观察到几何尺寸的改变。很明显,这是由于在致密和多孔材料中,当温度改变时,化学计量数的氧达到一个新的平衡值所需要的弛豫时间是不同的。特别是在过氧区,达到平衡需要更长时间。

$\text{LaCoO}_3$  基阴极的热膨胀系数大约是  $20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , 远高于 YSZ 的热膨胀系数。可以通过掺杂 Sr 和其他碱土金属离子来降低它的热膨胀系数。

#### 5.2.4 表面反应速率和氧离子电导率

对于钙钛矿阴极材料,氧复位(incorporation)是很重要的一步,因为电池运行和热循环过程中,氧的化学计量数在不断改变。氧通过电极的复位率与流出率可以用两个参数来表征:氧扩散系数和氧表面交换系数。 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  同位素示踪法为这些参数的确定提供了许多有意义的数据<sup>[30~37]</sup>。在 $^{18}\text{O}$  同位素退火(annealing)时,穿过  $\text{O}_2$ /固体表面的同位素净流出量,与在气体与固体中同位素分数的差值成正比。其流量等于 $^{18}\text{O}$  从表面扩散到固体中的流量。由此可以推导出下面的边界条件:

$$-D^* \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = k^* (C_g - C_s) \quad (7)$$

式中, $D^*$  和  $k^*$  分别为 $^{18}\text{O}$  的扩散系数和表面交换系数; $C_g$  和  $C_s$  分别是 $^{18}\text{O}$  在气体中和固体表面的分数。对于一个半无限的介质来讲,用上述边界条件求解,由 Crank 通过下方程给出:

$$C'(x,t) = \frac{C(x,t) - C_{bg}}{C_g - C_{bg}} = \text{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D^*t}} \right] - \left[ \exp(hx + h^2 D^* t) \times \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D^*t}} + h\sqrt{D^*t} \right) \right] \quad (8)$$

式中, $C'(x,t)$  是与 $^{18}\text{O}$  ( $C_b = 0.2\%$ ) 自然同位素本底水平和富集 $^{18}\text{O}$  同位素气体水平( $C_g = 95\% \sim 98\%$ ) 相比校正后的 $^{18}\text{O}$  分数; $t$  是同位素交换的校正时间; $h$  是一个参数, $h = k^* / D^*$ 。采用二次离子质谱仪(SIMS)或者二次离子图像来分析标记过的稳态 $^{18}\text{O}$  同位素。Kilner 和合作者已经收集了钙钛矿的许多  $k^*$  和  $D^*$  数据,并在两个参数之间得出了关联<sup>[30]</sup>。图 5.5 给出了  $k^*$  和  $D^*$  关系,一条  $h$  平面曲线。数据的线性回归(对数的)得出的斜率接近 0.5。对于各种组分的钙钛矿来讲,在相当宽的温度范围内,这种相关性都是有效的。因为这种材料是电子型导体,有很多可以移动的电子。因此在氧复位时,氧离子空位浓度在表面氧交换和氧离子扩散方面都起了重要作用。

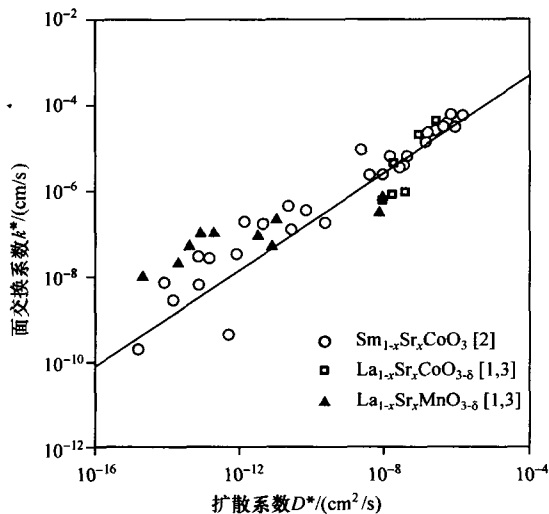


图 5.5 一些钙钛矿化合物的同位素氧扩散系数( $D^*$ )  
与表面氧交换速率( $k^*$ )的关系( $h$ -平面曲线轴)<sup>[30]</sup>

表 5.2 列出了已经测到的  $\text{LaMnO}_3$  和其他钙钛矿的扩散系数和表面氧交换系数<sup>[33~37]</sup>。在  $1000^\circ\text{C}$ 、 $p_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ ,  $\text{LaMnO}_3$  基钙钛矿的氧扩散系数相差 1~2 个数量级,其范围是  $10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$  到  $10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$ 。这些扩散系数的值与要求的

表 5.2  $\text{LaMnO}_3$  基钙钛矿的氧扩散系数( $D^*$ )<sup>[32,35]</sup>

组成	温度/ $^\circ\text{C}$	$p_{\text{O}_2}$ /atm	氧同位素扩散系数 $D^*$ /( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	氧表面交换系数 $k^*$ /( $\text{cm}/\text{s}$ )	文献
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$	900	1	$2.44 \times 10^{-13}$	—	[32]
$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	1000	1	$4.78 \times 10^{-12}$	—	[32]
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	900	1	$1.27 \times 10^{-12}$	—	[32]
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	1000	1	$1.33 \times 10^{-11}$	—	[32]
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	1000	1	$6.60 \times 10^{-13}$	$5.62 \times 10^{-8}$	[35]
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	900	1	$1.60 \times 10^{-13}$	$1.78 \times 10^{-8}$	[35]
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	800	1	$4.00 \times 10^{-15}$	$5.62 \times 10^{-9}$	[35]
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	700	1	$3.10 \times 10^{-16}$	$1.01 \times 10^{-9}$	[35]
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_3$	1000	1	$9.01 \times 10^{-8}$	$5.64 \times 10^{-6}$	[35]
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_3$	900	1	$1.03 \times 10^{-8}$	$2.02 \times 10^{-6}$	[35]
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_3$	800	1	$9.87 \times 10^{-10}$	$6.31 \times 10^{-7}$	[35]
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_3$	700	1	$1.04 \times 10^{-10}$	$1.58 \times 10^{-7}$	[35]

混合电导氧化物阴极的扩散系数值比是低的。这意味着,采用掺杂的  $\text{LaMnO}_3$  作阴极,氧将通过气相或者  $\text{LaMnO}_3$  表面传递到电解质/阴极/气相三相界面,三相界面是主要的电化学反应场所,下面将对其进行讨论。但是,有些研究者提出,在过电势较高区域内,氧离子在掺杂的  $\text{LaMnO}_3$  内部扩散。在较低的氧电势下可以形成氧离子空位,这种氧离子流有助于电化学反应<sup>[39~41]</sup>。通过标定的  $^{18}\text{O}$  和 SIMS 分析证实了  $\text{LaMnO}_3$  内部的氧扩散<sup>[42]</sup>。 $\text{LaCoO}_3$  基氧化物表现出比表 5.2 所列的  $\text{LaMnO}_3$  基氧化物有更高的氧离子扩散率和更大的表面交换系数。

第 9 章将详细讨论阴极反应与极化。这里仅对阴极反应机理做简单的讨论,主要阐述阴极发展中有关材料的诸多问题。如前所述,在阴极/电解质界面,阴极将氧分子还原为氧离子。阴极反应的基本步骤是:①氧分子吸附,并在阴极表面分解为氧原子;②吸附氧的表面扩散;③在氧化物晶格中,氧的复位和进一步扩散;④在氧气/阴极/电解质三相界面处,吸附氧的复位;⑤氧离子在固体电解质内迁移。在第①、③、④步中,均出现了电荷迁移反应。这些基本步骤中的任何一步,都是阴极反应速率的控制步骤。

如前所述,同位素( $^{18}\text{O}_2$ )示踪法是分析反应机理的有效方法之一。图 5.6 给出了氧同位素和其他金属元素从致密  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$  (LSC) 层扩散到  $(\text{Ce}, \text{Ca})\text{O}_2$  基电解质的扩散踪迹图<sup>[43]</sup>。虽然,可以观察到一些阳离子扩散穿过界面,但是,在 LSC/ $\text{CeO}_2$  的界面处 100nm 范围内是很清晰的。在 LSC 和  $\text{CeO}_2$  界面上,氧同位

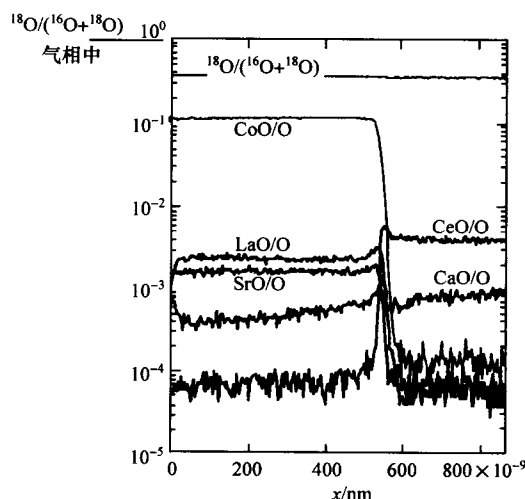


图 5.6 氧同位素和其他金属元素从致密  $\text{LaCoO}_3$  阴极层表面向  $\text{CeO}_2$  电解质内的扩散踪迹<sup>[43]</sup>

$^{18}\text{O}_2$  在  $800^\circ\text{C}$  退火 240s,  $p_{\text{O}_2}^{18} = 0.01$  bar

素浓度没有差别,然而,在气相与 LSC 表面,氧同位素浓度差别很大。这表明,在  $O_2$ /LSC 表面发生氧吸附决定了阴极反应的速率;也就是说,第一步是基本反应中最慢的一步。

对于  $LaMnO_3$ /YSZ 体系,氧迁移与 LSC/掺杂  $CeO_2$  体系不同。图 5.7 是在致密  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ /YSZ 界面层,氧同位素和其他元素扩散踪迹图<sup>[44]</sup>。对于氧同位素扩散,观察到的氧同位素浓度在气相中比致密  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$  表面处要低一点。在致密  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$  层上,观察到氧同位素浓度逐渐下降,随后界面处呈现平缓变化。这表明在  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$  层中氧扩散是很慢的。因为第三步不能达到预期的速度,因此三相界面成了电荷转移的场所<sup>[44]</sup>。这表明第二步或第四步也是反应速率控制步骤。

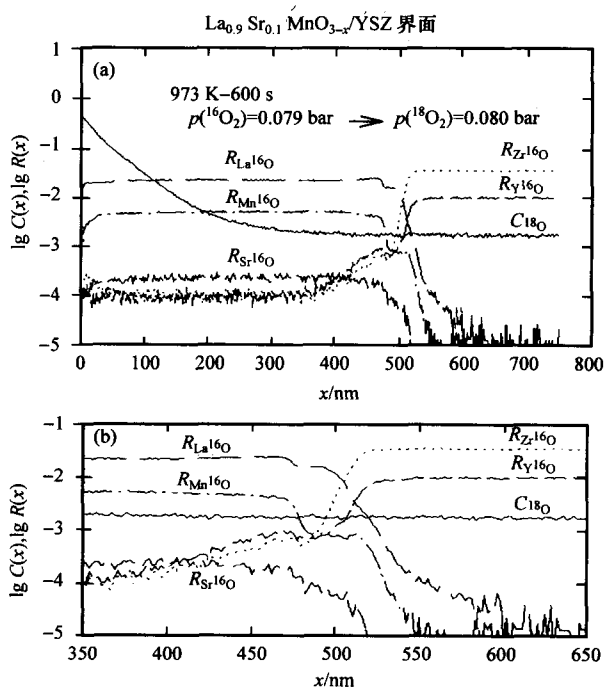


图 5.7 在致密  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$  层/YSZ 界面处氧同位素和其他元素扩散踪迹<sup>[44]</sup>

(a) LSM/YSZ 界面的宽广区域; (b) LSM/YSZ 的界面区域

样品在 973K 退火;  $^{18}O$  浓度定义为二次离子单个计量之比,即

$$\text{在 } x \text{ 深度处, } C_{18O}(x) = I(^{18}O^-) / [I(^{18}O^-) + I(^{16}O^-)];$$

在  $x$  深度处,其他成对金属二次离子的比值定义为

$$R_{M^{16}O}(x) = I(M^{16}O^-) / [I(^{18}O^-) + I(^{16}O^-)]$$

### 5.3 钙钛矿阴极与氧化锆反应

#### 5.3.1 热力学因素

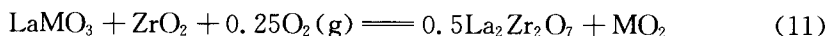
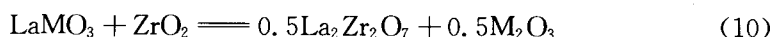
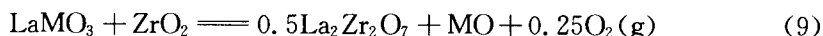
钙钛矿晶格对 B 位过渡金属离子有强的稳定作用。例如,三价  $\text{Co}^{3+}$  离子在其他晶体结构中是不稳定的,但是在钙钛矿结构中这种价态的  $\text{Co}^{3+}$  离子是稳定的。这种稳定是由于 A 位离子与 B 位离子的几何匹配(见图 5.1)。当离子尺寸决定的容纳因子[式(1)]接近同一数值时,将获得大的稳定能<sup>[6,45]</sup>。对于稀土过渡金属钙钛矿而言,容纳因子小于上述值,说明稀土离子与 A 位离子一样小。在稀土离子中,尺寸最大的  $\text{La}^{3+}$  表现出了最大的稳定性。当 Ca 与 Sr 比较时, SrO 的几何吻合性更好,因此 SrO 基钙钛矿的稳定能更大。

萤石结构中,在形成固溶体方面,氧化钇稳定氧化锆也表现出强的稳定性<sup>[46]</sup>。纯净氧化锆属于稳定的单斜晶相,该晶相中锆离子周围有 7 个氧离子配位;有 8 个配位氧离子的立方晶相只有在高温下才是稳定的。掺有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  时,在锆离子周围更容易形成氧离子空位,这会使氧化锆稳定在立方晶相中。

钙钛矿阴极与氧化钇稳定氧化锆(YSZ)电解质按以下讨论的几种方式进行反应。

##### 5.3.1.1 钙钛矿与 YSZ 中氧化锆的反应

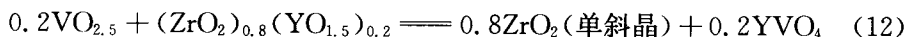
钙钛矿中的  $\text{La}_2\text{O}_3$  能与 YSZ 中氧化锆反应生成锆酸镧( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ )。在反应中,由于这些过渡二元金属氧化物的生成,会引起过渡金属离子  $\text{M}^{n+}$  价态的改变:



式中, M 是过渡金属;  $\text{MO}_n$  是它的二元氧化物。在高温下制备电池过程中,式(9)显得很重要,因为它的熵值变化很大。电池运行期间,氧电势变得重要。因为 YSZ 是氧离子导体,所以电池运行过程中,在决定电解质/电极如何进行化学反应历程中,电极/电解质界面周围的氧电势起着很重要的作用。

##### 5.3.1.2 钙钛矿与 YSZ 中氧化钇(掺杂)反应

在形成固溶体时,氧化钇有较大的稳定性,所以它几乎不与其他氧化物反应。它与氧化钒反应则是一个例外



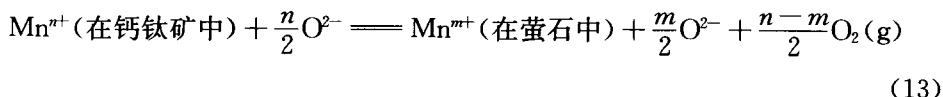
反应的驱动力是  $\text{YVO}_4$  大的稳定能。反应可以归类为酸性氧化物( $\text{V}_2\text{O}_5$ )与碱性氧化物( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )的成盐反应。因为氧化钇是立方晶相的稳定剂,所以氧化钇的



析出反应将导致 YSZ 严重失稳。

### 5.3.1.3 钙钛矿和萤石氧化物之间的相互扩散

钙钛矿和萤石氧化物均能与普通氧化物形成固溶体,并且发生相互扩散。例如,锰离子可以从钙钛矿扩散到萤石氧化物中:



当采用碱土金属元素代替镧,用过渡金属氧化物作阴极时,它们与 YSZ 的兼容性可以通过热力学因素来预测<sup>[6,45,46]</sup>。热力学数据并不与式(9)一致,式(9)中  $\text{LaCoO}_3$  ( $>1173\text{K}$ ) 和  $\text{LaNiO}_3$  是不稳定的。类似地与还原反应不一致,事实表明碱土过渡金属氧化物 ( $\text{ACoO}_3$ 、 $\text{ACrO}_3$ 、 $\text{AFeO}_3$ , 其中  $A = \text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ ) 也是不稳定的。虽然热力学数据表明  $\text{LaCoO}_3$  是稳定的,但是实验结果却证实了式(9)~式(11)反应。这些都可以归因于  $\text{LaMnO}_3$  中 La 的非化学计量数。 $\text{LaMnO}_2$  与 YSZ 的反应性可以通过图 5.8 给出的化合物成分图来说明。不考虑镧的非化学计量数,此时热力学分析表明, $\text{LaMnO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  不反应并且可以共存。这可以通过  $\text{LaMnO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  间的连线来表示。另一方面, $\text{LaMnO}_3$  与  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  之间也有一条连线。当  $\text{LaMnO}_3$  中存在 La 的非化学计量数时,这些连接线就变为一条三相连接线和其他的两相连接线。同样,图 5.9 的化学势能图也表现出类似的特点<sup>[6]</sup>。上述图示显示出化学计量组成的  $\text{LaMnO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  的反应,在  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和 A 位缺陷型  $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  中形成三相混合物;然而,A 位缺陷的  $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  不与 YSZ 反应。换句话说,非 A 位缺陷的  $\text{LaMnO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  之

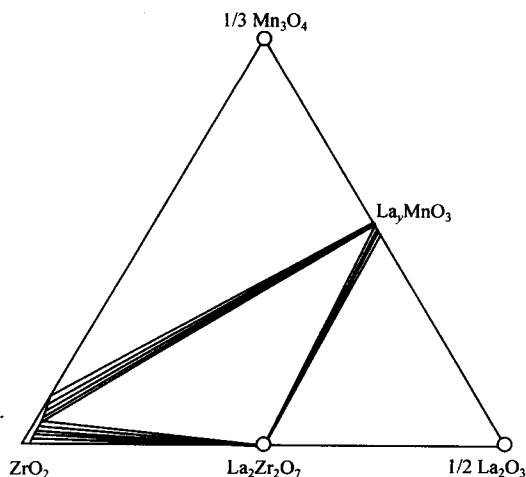


图 5.8 La-Mn-Zr-O 体系组成图

间的反应可以用下式来表示:

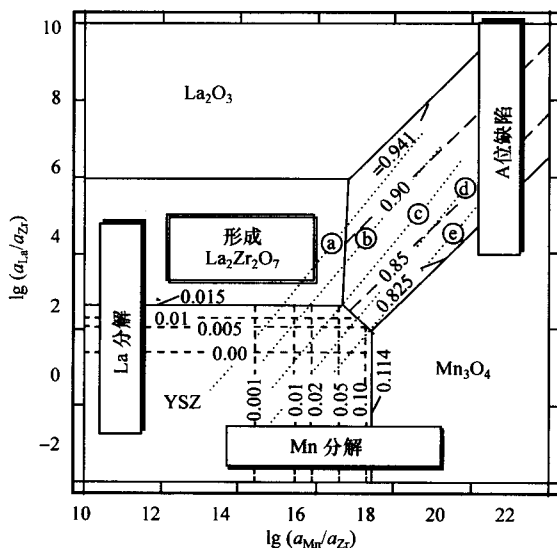
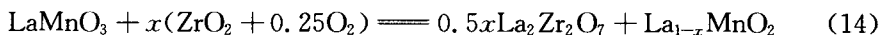


图 5.9 La-Mn-Zr-O 体系化学势图

在这个反应中, 锰离子被氧化, 氧作为反应物参与反应。对于 A 位缺陷  $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  而言, YSZ 中锰的固溶度增加。但是, 锰的分解对改变传导特性影响不大。

### 5.3.2 实验结果

研究人员通过许多实验证实了锰锆酸镧 (LSM) 与 YSZ 的反应。Lau 和 Singh<sup>[3]</sup> 发现, 在高温下, LSM 与 YSZ 反应生成锆酸镧 ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ )。此外, 他们也发现, 锰、镧、锆离子能穿过界面扩散到 YSZ 电解质中。Tricker 和 Stobbs<sup>[48]</sup> 采用透射电子显微镜 (TEM) 分析电极/电解质界面发现, 在高温处理过程中, LSM 与 YSZ 之间生成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , 24h 后界面处形成的  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  向 LSM 迁移, 导致 LSM 与 YSZ 间的界面区变窄。后者对理解生成物  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的化学性质是重要的<sup>[49]</sup>。

在日本, 为了减少阴极与电解质反应, 多数研究工作都集中在 A 位缺陷  $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  上。然而, 美国和欧洲则致力于寻找可替代阴极的研究<sup>[50]</sup>, 但是, 只有很少的实验获得成功。最有意义的发现是, 在与 YSZ 电解质接触处使用复合阴极, 这些复合阴极通过 LSM 和 YSZ 粉末混合, 减少了阴极/电解质的相互作用, 并在电解质上形成一混合物薄层<sup>[10]</sup>。另外一个改进的工艺是在电极处进行活化处

理,降低电极极化损失<sup>[51]</sup>。

为了证实阴极/电解质相互作用的热力学预测,Dokiya 等<sup>[7]</sup>采用非 A 位缺陷锰酸镧和 A 位缺陷锰酸镧来研究 A 位缺陷  $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  对阴极性能的影响。结果发现,当温度低于 1473K 时,A 位缺陷锰酸镧过电势更小。图 5.10 给出了采用 A 位缺陷  $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  作阴极的电池性能;测量的阴极过电势(空心圆)与来源于电解质的估计电阻率(虚线)的比较。两个数值之差就是阴极反应过电势  $V$ ,在电流密度  $j$  是  $1400\text{mA}/\text{cm}^2$  时,该值小于  $30\text{mV}$ 。

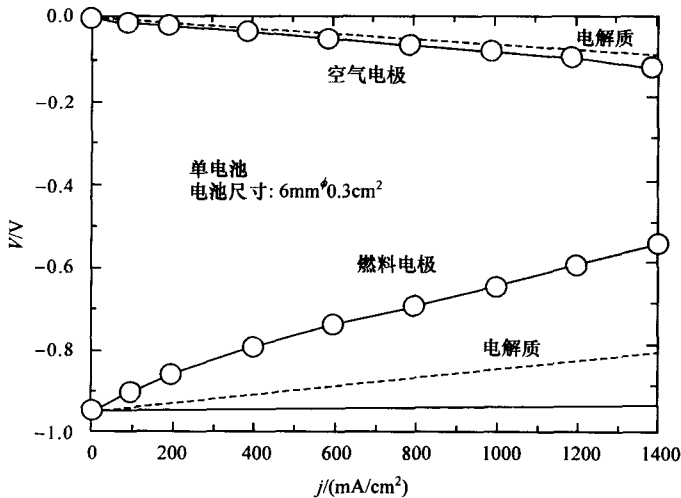


图 5.10 流延方法制备的电解质和 A 位缺陷型锰酸镧  
( $\text{La}, \text{Sr})_{0.9}\text{MnO}_3$  阴极在 1423K 时的电池性能

在阴极电化学工作状况方面,Yoshida 等采用不同的掺杂剂及浓度对部分稳定氧化锆[PSZ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量为 3%(摩尔分数)]的影响进行了系统研究<sup>[52]</sup>。LSM/PSZ 的过电势一直比全稳定 LSM/YSZ 产生的过电势更高。很明显这归因于 LSM 与 PSZ 的相互作用;也就是说,当锰分解进入四方晶相后,PSZ 电解质表面的四方相转变为立方晶相<sup>[53]</sup>,增加了 LSM 阴极的过电势。

虽然,A 位缺陷  $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  能防止与 YSZ 反应,但是作为阴极时,其性能对它的热处理温度非常敏感<sup>[7,54]</sup>。在热处理温度低于 1473K 时,这种阴极表现出良好的性能(见图 5.10,热处理温度为 1423K);然而,高于此温度的热处理会导致过电势的增加。因为没有出现  $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_{3.5}$  与 YSZ 的反应,所以将其归因于 La 和 Mn 的扩散特性和相关的烧结特性。A 位缺陷 LSM 的可烧结性加强了。很明显,可以通过增加高温时氧离子空位数量来加速 A 位缺陷锰酸盐的内部扩散。此外,也加强了 Zr 和 Y 扩散进入 LSM 中。这些因素减小了界面处三相界面的长度和

LSM 中的孔隙率。上述现象不是化学反应的事实表明,采用合适的方法可以防止由于 LSM 中三相界面长度减小和孔隙率降低引起电池性能的衰减。

### 5.3.3 阴极/电解质反应和电池性能

就催化活性和与 YSZ 电解质的兼容性而言,锰酸镧基钙钛矿是当前 SOFC 中最好的阴极材料。对这些材料来说,最重要的问题是优化它们的组成。最初,开发  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$  用作 SOFC 阴极材料,而开发的  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  用于水基电解槽。这些最初的选择主要基于兼容性角度的考虑。热力学分析<sup>[55]</sup>表明,如图 5.11 所示, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  可以防止锆酸盐生成;而  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$  则会生成一些锆酸盐。通过锆酸盐生成过程中的热力学因素可以解释这些差异。如式(14), $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的生成与钙钛矿中锰离子的氧化有关。锰酸镧电极处的反应机理表明,锰酸盐电极相关的过电势归因于气体中和三相界面处氧电势的差异<sup>[56]</sup>。综合上述因素得出结论:由于氧电势会向更具还原性的一侧移动,在界面处生成的  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,会因为阴极极化作用,在三相界面处消失。另一方面,阳极极化作用(例如,在水基电解槽),强化了  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的生成。由图 5.11 可知, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  电极已经处于形成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的组成区域之外。

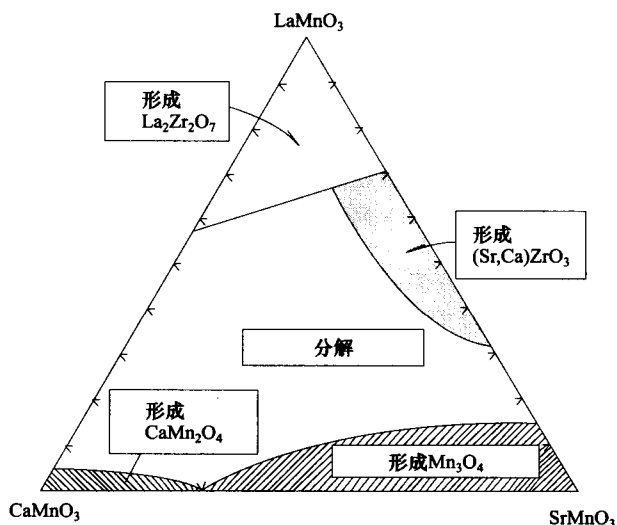


图 5.11 (La, Sr, Ca)MnO<sub>3</sub> 阴极组成图<sup>[55]</sup>

西屋公司开发了  $(\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16})\text{MnO}_3$  用于燃料电池,

而 Dörnier 公司开发了  $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{MnO}_3$  用于水基电解槽

当没有  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  相存在时,SOFC 就会有更好的初始性能。如图 5.12 所示,随着 A 位缺陷锰酸镧阴极的使用(因而,不生成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ),阴极过电势非常小(在

电流密度  $1.5 \text{ A/cm}^2$  时,极化电势大约是  $12 \text{ mV}$  [8]。这种情况下,在一个多孔 LSM 基板上,采用电化学气相沉积 YSZ 制备了 LSM/YSZ 层,形成了微观形态稳定并且很长的三相界面。即使在温度低至  $1073 \text{ K}$ ,界面电阻仍然很低(图 5.12)。很显然,如果微观结构合适,YSZ 上的锰酸镧阴极将表现出良好的性能。另外,在空气中和纯氧中的阴极过电势差异(图 5.12)说明了阴极内气道中气体扩散的重要性。

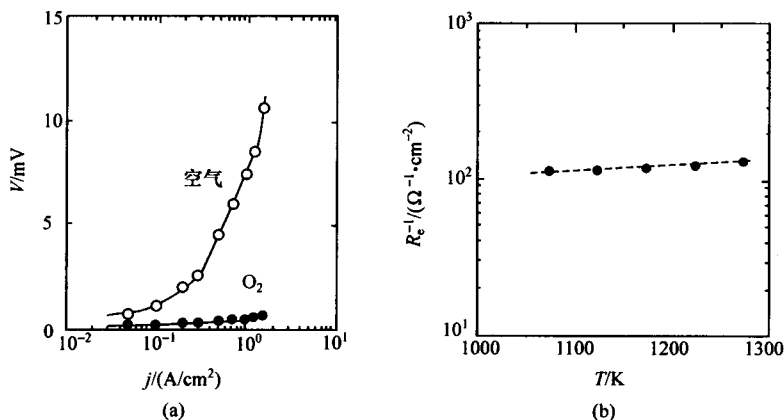


图 5.12 在 A 位缺陷型阴极上电化学气相沉积一层 YSZ 电解质薄膜的电池性能 [8]

(a) 空气和纯氧中的阴极过电势  $V$  与电流密度  $j$  的关系; (b) 界面电阻倒数  $1/R_e$  与温度  $T$  的函数关系

对于  $1000^\circ\text{C}$  运行的电池,阴极技术的关键问题是如何通过最经济的方法制备好的微观结构的阴极/电解质层。应该指出的是,图 5.12 使用的阴极是在  $1200^\circ\text{C}$ 、还原气氛下制备的,这意味着在空气中高于  $1200^\circ\text{C}$  热处理不会引起电池性能的衰减。多次试验后发现采用湿浆/烧结方法制备的电池中,具有类似的良好阴极特性 [9]。

除了 A 位缺陷的 LSM 以外,还可以使用由 LSM 和 YSZ 组成的复合电极来提高阴极性能 [10, 57~59]。由于在锰酸镧中氧离子电导率低,可以通过在阴极层中(通过 YSZ)引入氧离子通道,来扩大电化学反应区。复合阴极可以有效地抑制  $\text{La}_2\text{ZrO}_7$  的生成。在制备复合电极过程中,会生成一部分  $\text{La}_2\text{ZrO}_7$ ; 生成的  $\text{La}_2\text{ZrO}_7$  会改变 LSM 的组成,直到不再有  $\text{La}_2\text{ZrO}_7$  生成。将这种复合电极放在 YSZ 电解质上,复合阴极和 YSZ 电解质内的 LSM 颗粒界面处,就不再有  $\text{La}_2\text{ZrO}_7$  生成。这有助于在 LSM/YSZ 界面处获得很长的三相界面。

### 5.3.4 中温 SOFC 阴极

在更低的温度下,氧化物阴极的氧气还原催化活性下降,为了在 SOFC 中获得良好的性能,阴极的选择变得尤为关键。在中温 ( $600\sim 800^\circ\text{C}$ ) 范围内有几种方法成功

地使用了氧化物阴极。一种方法是使用与 1000℃ 电池同样的阴极材料,如图 5.12 所示,使用这种阴极材料的性能与温度无关。对于中温 SOFC 也曾成功地使用复合阴极(LSM+YSZ)。即使如图 5.12 所示的阴极界面温度对电阻的影响很小,典型的复合阴极的界面电阻仍受温度影响,并且随着温度降低反应活性下降。复合阴极很难重复其在高温燃料电池中的性能,对这一点已经达成共识,现将其主要特点概括如下:

(1) 一些复合阴极在温度低至 800℃ 时,仍表现出良好的工作性能。

(2) 虽然三相界面在阴极层内扩展,但是主要的电活化位置仍然在电解质与复合阴极的界面上。阴极层内存在的 YSZ 颗粒使得界面上很容易形成更长的三相界面。

(3) 阴极层内 YSZ 的存在提高了阴极层氧的渗透性。但是,当采用空气作氧化剂时,YSZ 的存在对于从电活化位置去除氮没有帮助。

性质(2)和(3)与复合阴极的显微结构有很大关系,这种复合阴极的显微结构很难量化,电极的活性也很难重现。虽然很难讲在提高阴极活性方面哪种因素占主导,但是利用掺杂氧化铈代替 YSZ 用作复合阴极氧化物的研究已经取得了一些进展。通过沉积 LSM 的金属有机层(厚度为数十纳米),在电流通道上自发生成了纳米量级的微孔,以此方式在 LSM/YSZ 界面上引入了一种精细的微观结构,这种结构提供了精细的三相界面,这种三相界面在长期运行期间都很稳定。

另外一种方法是寻找一种在更低温度下具有较高催化活性的替代阴极,特别是亚钴酸盐基阴极。正如表 5.2 所列出的,氧复位反应的高催化活性和亚钴酸盐的高氧离子传导率,使得它们优于锰酸镧。而且,LaCoO<sub>3</sub> 与 YSZ 在 1173K 以下不发生反应。这使得在低温下使用亚钴酸盐很有吸引力。但是,使用 YSZ 电解质的电池中也存在许多其他问题,包括热膨胀系数高和掺杂氧化物与 YSZ 的反应活性高。加入碱土元素可以降低其热膨胀系数;但是,它又加强了与 YSZ 反应,生成碱土钴酸盐。到目前为止,还没有将亚钴酸盐阴极成功应用于 800℃ 以下 YSZ 电解质电池中。

人们已经尝试了亚钴酸盐阴极与氧化铈基电解质的共用。与 YSZ 相比,氧化铈与钙钛矿阴极材料的反应的可能性很小;这是因为,与 ZrO<sub>2</sub> 相比,CeO<sub>2</sub> 的酸性更弱;因此可以把 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SrO 看作碱性氧化物,这样就能从它们的酸性角度来判断与 ZrO<sub>2</sub> 或 CeO<sub>2</sub> 的相互作用。同样,也可以从其他物理化学性质角度来解释这种趋势;也就是说,与 Zr 离子相比,Ce 离子太大,不能与 La 或 Sr 形成钙钛矿。因此,在中温 SOFC 中,使用亚钴酸盐基阴极和掺杂氧化铈电解质是可能的。即使这样,与掺杂氧化铈(热膨胀系数大约  $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 相比,(La,Sr)CoO<sub>3</sub> 的热膨胀系数仍然太高[(16~22)  $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]。因此,即使(La,Sr)CoO<sub>3</sub> 的氧离子电导率很高,也没有用它作为阴极。Steele 和他的合作者重点研究了用作中温

SOFC 的新型阴极。研究表明在使用氧化铈基电解质时,采用  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$  作阴极很有希望<sup>[11,12]</sup>,此化合物的典型组成是  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_3$  (LS-FC)。这种阴极与掺杂氧化铈的电解质有相同的热膨胀系数。

在采用 YSZ 电解质的中温 SOFC 中,还开发了亚铁酸盐基阴极<sup>[60]</sup>。但是,仍然没有搞清楚它们的高温相特性和长期稳定性,这需要进一步研究。为了减小界面反应在钙钛矿阴极与电解质之间使用中间层。亚钴酸盐基阴极和 YSZ 电解质之间典型的中间层是一薄层氧化铈基氧化物,因为 YSZ 和亚钴酸盐之间化学反应性和热膨胀系数的不匹配可以通过在两种材料之间加入的氧化铈来调整。另一种方法是在界面处使用由亚锰酸盐组成的多层阴极,亚锰酸盐上面是亚钴酸盐和电解质<sup>[68]</sup>。在这种情况下,电化学活化发生在亚锰酸盐部分,而富含亚钴酸盐层则作为一种良好的电子导体使用。

#### 5.4 钙钛矿阴极与连接体的兼容性

除了要与电解质的兼容外,阴极与连接体的兼容也很重要。在 SOFC 中,可以使用氧化物陶瓷和金属材料作为连接体。正如预期的那样,这两种连接体与阴极的兼容性方面都出现了各自不同的问题。

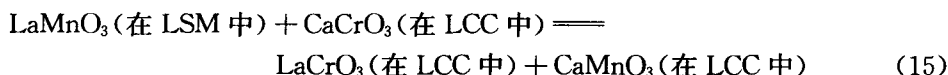
##### 5.4.1 阴极与氧化物连接体的兼容性

SOFC 的氧化物连接体主要是铬酸镧基陶瓷<sup>[5]</sup>。在这种情况下,连接体与阴极材料都是钙钛矿型,它们之间不存在严重的化学反应,所以相互扩散和第三相的沉积是主要问题。相互扩散发生在钙钛矿晶格的 A 位和 B 位。理想的 A 位和 B 位的混合产生了相互扩散的驱动力。通常,钙钛矿氧化物中的 A 位阳离子扩散快于 B 位阳离子<sup>[61]</sup>。因此,混合首先出现在 A 位,然后是 B 位。这意味着当  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  与  $(\text{La}, \text{Ca})\text{CrO}_3$  接触时,将会出现 A 位元素的相互扩散,结果在亚锰酸镧与亚铬酸盐相中,La 或 Sr 的含量是固定的。这源于随机混合的驱动力,也被称作“熵效应”。另外一种相互扩散的驱动力,来源于所结合的 A 位和 B 位阳离子稳定能的差异。当在同一种阴极环境中,对锰与铬离子的价态稳定性作比较时,铬离子趋于三价,而锰离子倾向于四价。这种“熵效应”产生一种驱动力生成了  $\text{LaCrO}_3$  和  $\text{AMnO}_3$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$ )<sup>[62]</sup>。因此,有两种不同的驱动力在相反方向上推动相互扩散。

由于 A 位缺陷亚锰酸镧表现出与 YSZ 更好的兼容性,因此人们对它与氧化物连接体之间的相容性更有兴趣。Nishiyama 等<sup>[62]</sup>发现 A 位缺陷亚锰酸盐在  $(\text{La}, \text{Ca})\text{CrO}_3$  (LCC)界面上具有下面的有趣的特性,其中 LCC 中过量的氧化钙可以提高它在空气中的烧结性。

(1) 在使用多孔亚锰酸盐阴极时,因为上述第二种驱动力,使得穿过阴极/连

接体界面的元素分布按如下取代反应方式进行:



在紧邻起始的 LCC 层处形成  $\text{LaCrO}_3$  致密层,而在紧邻  $\text{LaCrO}_3$  层处形成多孔  $\text{CaMnO}_3$  层。这个反应是由于在起始的 LCC 处出现了铬酸钙所致;在氧电势梯度下,可以将 LCC 挤出晶界。

(2) 在使用致密亚锰酸盐阴极时,氧化钙取代了铬酸钙,首先诱发锰氧化物在界面处的沉积;在传质过程中,氧电势的分布起了重要作用。在致密亚锰酸盐内部,低的氧离子扩散率导致了氧电势降低。

#### 5.4.2 阴极与金属连接体的兼容性

对多种合金用作金属连接体进行了研究,但几乎全生成氧化铬保护层<sup>[63]</sup>。这种氧化铬层会使得连接体合金与阴极(也和阳极)材料发生化学反应,从而使阴极铬中毒。Taniguchi 等<sup>[59]</sup>发现在低温下由于铬中毒导致的电池性能衰减更严重(图 5.12),测量到的阴极寿命的衰减与氧活性的对数成正比,氧活性由过电势值推出,如下所示:

$$\tau(\text{衰减}) \propto \Delta \lg a_{\text{O}} (= 2\eta F / 2.303RT) \quad (16)$$

电解质/阴极周围观察到的铬分布(图 5.13)表明,虽然随着温度升高,阴极层中平均铬含量增加,但是这一量值与阴极性能衰减没有直接关系。相反,在三相界面处富集的铬沉积直接与阴极寿命有关。

众所周知,水蒸气的存在加重了金属材料的氧化/腐蚀。水蒸气的存在也加重了铬中毒。随着水蒸气压力增加,铬蒸气压力也增加,因为水蒸气存在时,  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  是相对稳定的相<sup>[64]</sup>。它的蒸气压只表现出很小的温度依赖性,因此即使在低温下,它的蒸气压也很高。Taniguchi 等发现水蒸气压力和铬蒸气压力的增加,加剧了性能衰减。

Matsuzaki 等<sup>[65]</sup>发现铬中毒主要取决于电解质与阴极的结合。在他们的研究中,最严重的性能衰减出现在 LSM/YSZ 结合处,而在 LSCF/SDC(氧化钆掺杂氧化锶)结合处没有出现明显的性能衰减,如图 5.14 所示。这些结果与 Taniguchi 的研究结果<sup>[59]</sup>一致。如前所述,在 LSM 阴极和 LSCF 阴极中反应机理是完全不同的。在 LSM 中,氧离子扩散率很低,只有三相界面处是电化学活化位置。在这些位置附近存在氧电势梯度。这个梯度产生了含铬物质侵蚀电化学活化位置的驱动力,结果导致了含铬氧化物的沉积,这些沉积物引起了性能衰减。另一方面,在 LSCF 中,速率控制步骤是表面反应速率。这样,电化学活化位广泛分布于 LSCF 阴极表面。与过电势对应的氧电势差只出现在表面,没有导致含铬样品攻击电化学活化位的驱动力。Matsuzaki 等<sup>[65]</sup>也观察到,在 LSM/YSZ 结合处与 LSM/SDC 结合处出



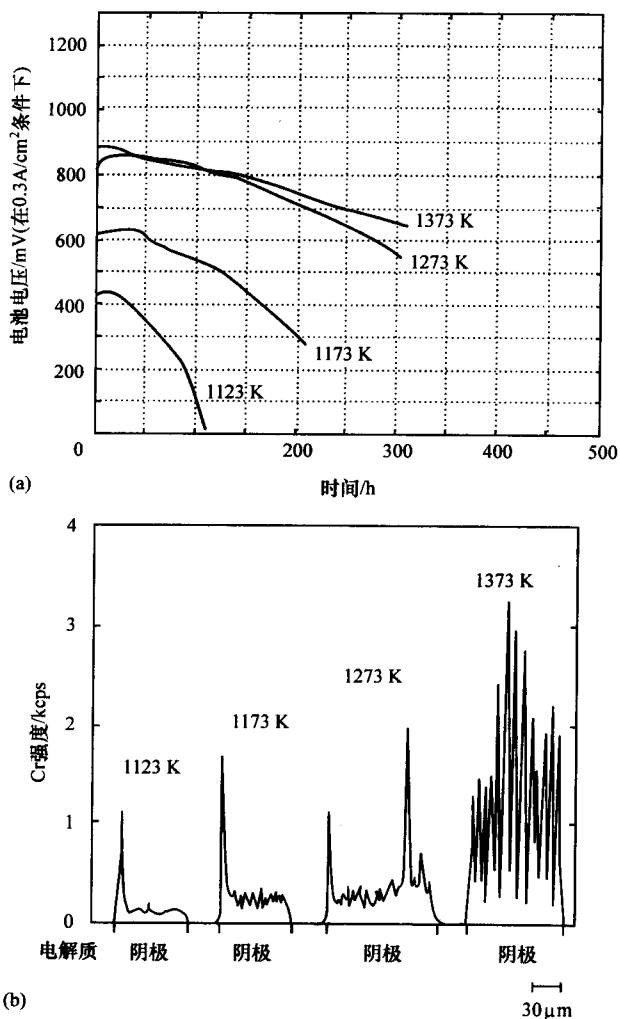


图 5.13 金属连接体中由于铬挥发引起的阴极衰减<sup>[59]</sup>

(a) 在给定温度下电池性能(电压)与工作时间的关系;

(b) 运行后阴极层内部铬的分布, 左边是与电解质连接的界面

现的衰减是不同的。虽然很难确定造成这种差异的原因, 但是一种可能的解释是由于 YSZ 和 SDC 水溶性的差异, 强化了阴极反应中水蒸气的作用效果。

为了减少或避免铬中毒, 人们尝试了多种方法。这包括在金属连接体上涂一层致密的导电氧化物, 例如与阴极相关的钙钛矿 (LSM) 或亚铬酸镧基氧化物, 和使用铬捕获剂 (getter)。含铬物质容易与其他氧化物 (特别是碱性氧化物) 反应, 因此, 可以用这些碱性氧化物作为铬捕获剂。氧化镧是一种很强的铬捕获剂, 但是,

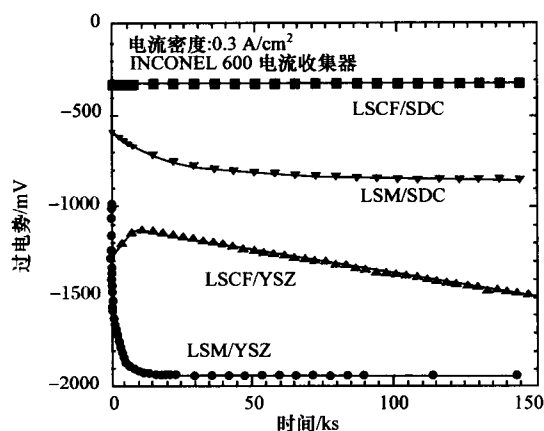


图 5.14 铬对于不同的电极/电解质结合体的毒化

这种材料很难处理,因为它易吸潮。钴酸镧也是一种铬捕获剂,因为  $\text{LaCrO}_3$  的稳定能大于  $\text{LaCoO}_3$  的稳定能。

## 5.5 阴极制备

通常采用粉体加工工艺来制备阴极。可以采用氧化物组分的固相反应法来制备阴极材料粉体,也可以通过硝酸盐和其他溶胶凝胶沉淀的方法来制备高比表面的粉体,凝胶经过干燥、煅烧、粉碎,得到  $1\sim 10\mu\text{m}$  粒级范围内的晶体颗粒。

阴极制备方法很大程度上取决于电池的结构。对于阴极支撑的管式电池,首先挤出成型多孔阴极管,然后在高温下烧结<sup>[9,69,70]</sup>。烧结后,得到了合适的孔隙和强度。目前,阴极管长已经超过 1.5m。当在阴极管上沉积其他电池组元时,最重要的问题是致密电解质与连接体的紧密结合。当采用电化学气相沉积(EVD)工艺制备薄且致密的 YSZ 电解质层和致密的  $\text{LaCrO}_3$  连接体时<sup>[69]</sup>,二者之间形成了一层强的结合和可靠界面,在阴极微观结构中,没有引起任何化学反应或改变。人们还开发了一个更经济的非 EVD 工艺,即湿浆/烧结工艺,用这种方法成功制备了比 EVD 工艺成本更低,可靠性更高的电池。

对平板式 SOFC,特别是对于阳极支撑的 SOFC,通常将阴极沉积在制备好的阳极/电解质上。可以采用多种工艺沉积阴极,具体包括泥浆涂层、丝网印刷、流延成型和湿粉喷涂<sup>[71~74]</sup>。阴极浆料沉积后,要经过干燥和烧结。在很多情况下,阳极支撑电池比阴极支撑电池烧结温度更低,可以得到更大的比表面积阴极。因为锰酸镧基阴极与 YSZ 在高于 1473K 烧结时,导致了微观结构的巨大变化,所以降低烧结温度是有利的。

也可以采用物理方法来制备阴极。例如,可以采用真空等离子喷涂制备完整的阳极/电解质/阴极<sup>[75]</sup>。在这种工艺中,可将阴极层沉积在多孔金属基板上。

## 5.6 小 结

阴极最重要的特性是它们对于氧还原的催化能力和它们与电解质的相容性(包括热膨胀匹配和化学非反应性)。从催化活性角度出发,已经考虑和研究了多种钙钛矿。由于锰酸镧基材料氧离子扩散率低,并由此导致对电化学活性的制约,它们不能成为最好的阴极材料,但是,因为它们具有极好的化学稳定性,所以在1000℃YSZ电解质中,它们是使用最多的钙钛矿材料。对于更低的电池工作温度,尽管在阴极/电解质界面处化学反应性不是很重要,但是由LSM/YSZ制备的复合阴极可以在温度低至700℃时使用。在低于800℃时,对于电解质/电极化学反应条件的苛刻程度有所降低,这使得采用催化活性更好的钙钛矿作阴极更有吸引力。对中温SOFC,广泛研究的是Sr和Co掺杂的亚铁酸盐 $(\text{La, Sr})(\text{Co, Fe})\text{O}_3$ 。目前研究集中在 $(\text{La, Sr})\text{FeO}_3$ ,因为它具有更低的面电阻率;但是,仍然需要进一步阐述这种材料基本的相关系和与之有关的高温特性。研究与连接体的相互作用也是有意义的,因为会发生例如铬污染类引起的阴极中毒。由于阴极性能与它的表面积、孔隙率和微观结构有很大关系,所以,采用的工艺方法对决定阴极性能至关重要。

## 参 考 文 献

- [1] J. B. Goodenough and J. M. Longo, in *Magnetic Oxides and Related Oxides*, Vol. 4a, Ch. 3, pp. 126–314, Landolt-Bernstein (1970); S. Nomura, in *Magnetic Oxides and Related Oxides*, Vol. 4a, pp. 368–520, Landolt-Bernstein (1978).
- [2] C. S. Tedmon, Jr., H. S. Spacil and S. P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969) 1170.
- [3] S. K. Lau and S. C. Singhal, Potential electrode/electrolyte interactions in solid oxide fuel cells, *Corrosion*, **85** (1985) 1–9.
- [4] S. C. Singhal, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 99-19, 1999, pp. 39–51.
- [5] H. Yokokawa, *Fuel Cells—From Fundamentals to Systems*, **1**(2), (2001) 1–15; see also H. Yokokawa and N. Sakai, History of high temperature fuel cell development, in *Handbook for Fuel Cell Technology*, Wiley, Vol. 1, Ch. 13, 2003, pp. 219–266.
- [6] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(9) (1991) 2719–2727.

- [7] M. Dokiya, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, T. Iwata and M. Mori, in *Solid Oxide Fuel Cells I*, ed. S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 89-11, 1989, pp. 325-336.
- [8] M. Suzuki, H. Sasaki, S. Otsoshi, A. Kajimura, N. Sugiura and M. Ipponmatsu, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7) (1994) 1928-1931.
- [9] H. Takeuchi, H. Nishiyama, A. Ueno, S. Aikawa, M. Aizawa, H. Tajiri, T. Nakayama, S. Suehiro and K. Shukuri, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 99-19, 1999, pp. 879-884.
- [10] M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon and M. Mogensen, *J. Power Sources*, **61** (1996) 173.
- [11] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 95-110; see also M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 63-94.
- [12] B. C. H. Steele and J.-M. Bae, *Solid State Ionics*, **106** (1998) 255-261.
- [13] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751-768.
- [14] B. C. Tofield and W. R. Scott, *J. Solid State Chem.*, **10** (1974) 183.
- [15] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto and T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 163-177.
- [16] J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *J. Solid State Chem.*, **93** (1993) 212-223.
- [17] J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke and R. B. Helmholtz, *J. Solid State Chem.*, **110** (1994) 100-105.
- [18] J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *J. Solid State Chem.*, **110** (1994) 106-108.
- [19] J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *J. Solid State Chem.*, **110** (1994) 109-112.
- [20] J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *J. Solid State Chem.*, **110** (1994) 113-117.
- [21] J. Nowotny and M. Rekas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1) (1998) 67-80.
- [22] J. H. Kuo, H. U. Anderson and D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.*, **83** (1989) 52-60.
- [23] J. H. Kuo, H. U. Anderson and D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.*, **87** (1990) 55-63.
- [24] F. W. Poulsen, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 145-162.
- [25] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai and M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 1161-1165.
- [26] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto and T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, **132** (2000) 167-180.
- [27] J. Mizusaki, H. Tagawa, Y. Yonemura, H. Minamiue and H. Nambu, in *Proc. 2nd Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, eds. T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrell and H. L. Tuller, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV 94-12, 1994, pp. 402-411.

- [28] S. Srilomsak, D. P. Schilling and H. U. Anderson, in *Solid Oxide Fuel Cell I*, ed. S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 89-11, 1989, p. 129.
- [29] M. Mori and Y. Hiei, in *Solid Oxide Fuel Cell VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 99-19, 1999, pp. 347-354.
- [30] J. A. Kilner, R. A. De Souza and I. C. Fullarton, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 703-709.
- [31] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 123-1234.
- [32] S. Adler, J. A. Lane and, B. C. H. Steele, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3554.
- [33] I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada and M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 1197-1201.
- [34] R. A. De Souza and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **106** (1998) 175-187.
- [35] R. A. De Souza, J. A. Kilner and J. F. Walker, *Mater. Lett.*, **43** (2000) 43-52.
- [36] R. A. De Souza and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **126** (1999) 153-161.
- [37] A. V. Berenov, J. L. MacManus-Driscoll and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **122** (1999) 41-49.
- [38] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, 1975.
- [39] A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou and M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1212.
- [40] E. Siebert, A. Hammouche and M. Kleitz, *Electrochim. Acta*, **40**(11) (1995) 1212.
- [41] J. Van herle, A. J. McEvoy and K. R. Thampi, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1447.
- [42] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa and T. Kato, *J. Electrochem. Soc.*, **148**(5) (2001) J25-J30.
- [43] T. Kawada, K. Masuda, J. Suzuki, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, J. Mizusaki, H. Yugami, H. Arashi, N. Sakai and H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, **121** (1999) 271-279.
- [44] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, M. Ishikawa, H. Yokokawa, T. Kawada and T. Kato, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(9) (1998) 3196-3202.
- [45] T. Kawada and H. Yokokawa, in *Electrical Properties of Ionic Solids*, eds. J. Nowotny and C. C. Sorrell, Trans Tech Publications, 1997, pp. 187-248.
- [46] H. Yokokawa, in *Zirconia Engineering Ceramics: Old Challenges-New Ideas*, ed. Erich Kisi, Trans Tech Publications, 1998, pp. 37-74.
- [47] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 418-425.
- [48] D. M. Tricker and W. M. Stobbs, in *High Temperature Electrochemical Behavior of Fast Ions and Mixed Conductors*, eds. F. W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou and M. J. L. Østergård, Risø National Laboratory, Roskilde, 1993, pp. 453-460; D. M. Tricker, *The Microstructure of Solid Oxide Fuel Cells and Related Metal/Oxide Interfaces*, Thesis, University of Cambridge, 1993.

- [49] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, in *Proceedings of the First European SOFC Forum*, ed. U. Bossel, Switzerland, 1994, pp. 425–434.
- [50] For example, L. Kindermann, D. Das, C. C. Appel, F. W. Poulsen, H. Nickel, R. Weiß and K. Hilpert, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 717–720; L. Kindermann, D. Das, R. Bahadur, R. Weiß, H. Nickel, K. Hilpert, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 909–914.
- [51] A. Müller, H. Schichlein, M. Feuerstein, A. Weber, A. Krügel and E. Ivers-Tiffée, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 99-19, 1999, pp. 925–931.
- [52] T. Yoshida, Y. Someya, H. Koide, I. Mukaisawa and M. Andoh, in Extended abstracts for *2nd Symposium on Solid Oxide Fuel Cells in Japan*, Solid Oxide Fuel Cell Society, Tokyo, Japan, 1993, pp. 41–45.
- [53] J.-P. Zhang, S.-P. Jiang and K. Föger, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 99-19, 1999, pp. 962–971.
- [54] M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, *Denki Kagaku*, **58** (1990) 528.
- [55] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **40/41** (1990) 398.
- [56] J. Mizusaki and H. Tagawa, in *Proceedings of High Temperature Electrode Materials and Characterization*, eds. D. D. Macdonald and A. C. Khandkar, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV91-6, 1991, pp. 75–87.
- [57] A. V. Virkar, J. Chen, C. W. Tanner and J.-W. Kim, *Solid State Ionics*, **131** (2000) 189–198.
- [58] D. Ghosh, E. Tang, M. Perry, D. Prediger, M. Pastula and R. Boersma, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 2001-16, 2001, pp. 100–110.
- [59] S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake and T. Saitoh, *J. Power Sources*, **55** (1995) 73–79.
- [60] J. M. Ralph, J. T. Vaughey and M. Krumpelt, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 2001-16, 2001, pp. 466–475.
- [61] N. Sakai, T. Tsunoda, Isao Kojima, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Harumi Yokokawa, Tatsuya Kawada and Masayuki Dokiya, *Ceramic Interfaces 2*, IOM Communications Ltd., 2001, pp. 135–156.
- [62] H. Nishiyama, M. Aizawa, H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, M. Dokiya and T. Kawada, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1996) 2332.
- [63] P. Kofstad and R. Bredesen, *Solid State Ionics*, **52** (1992) 69–75.
- [64] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D. H. Peck and R. Weiß, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 4013.
- [65] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A126.
- [66] N. Sakai, K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, H. Yokokawa, Y.-P. Xiong and M. B. Phillips, *Electrochemistry (former Denki Kagaku)*, **68**(6) (2000)

- 499–503; see also N. Sakai, K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, Y.-P. Xiong and H. Yokokawa, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 2001-16, 2001, pp. 511–520.
- [67] D. Herbstritt, C. Wurga, A. Weber and E. Ivers-Tiffée, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 2001-16, 2001, pp. 349–357.
- [68] M. Cassidy, C. Bagger, N. Brandon and M. Day, in *Proc. of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 637–646.
- [69] S. C. Singhal, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 305–313.
- [70] M. Kuroishi, S. Furuya, K. Hiwatashi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, H. Yoshinaga and K. Shukuri, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 2001-16, 2001, p. 88.
- [71] G. Rietveld, P. Nammensma and J. P. Ouweltjes, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 2001-16, 2001, p. 125.
- [72] L. G. J. de Haart, I. C. Vinke, A. Janke, H. Ringel and F. Tietz, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa, S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 2001-16, 2001, p. 111.
- [73] I. Yasuda, Y. Baba, T. Ogiwara and H. Yakabe, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 2001-16, 2001, p. 131.
- [74] M. Hattori, A. Nakanishi and M. Iio, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 2001-16, 2001, p. 1061.
- [75] G. Schiller, T. Franco, R. Henne, M. Lang, R. Ruckdäschel, P. Otschik and K. Eicher, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 2001-16, 2001, p. 895.

## 第 6 章 阳 极

Augustin J. McEvoy

### 6.1 引 言

与阴极类似, SOFC 的阳极需要对燃料气具有良好的氧化催化活性及较好的导电性。从动力学的角度, 燃料气与穿过电解质的氧离子氧化反应, 要求阳极必须具有良好的催化活性。离子电导使得阳极可以传递氧离子通过一个宽的阳极/电解质界面区, 必须将电极反应产生的电子传送到外电路。

20 世纪早期, 曾尝试了多种阳极材料, 如第 2 章所述, 包括贵金属铂和金, 过渡金属铁和镍。但是, 铂在 SOFC 运行几个小时后就会脱落; 而镍在高温时发生团聚会阻止燃料进入。Spacil<sup>[1]</sup>发现, 通过将氧化钇稳定氧化锆(YSZ)电解质颗粒混合到镍的基体中形成复合阳极, 可以解决镍团聚问题。这种镍金属陶瓷阳极在一定条件下具有良好的性能, 但是, 也有一些问题, 例如碳基燃料的积炭问题。然而, 到目前为止, 在 SOFC 材料发展中, 镍金属陶瓷仍然是最成功的阳极材料, 因此在本章将重点讨论。

本章首先讨论满足 SOFC 阳极要求的各种性能, 包括热膨胀系数匹配, 与电解质和连接体的化学相容性, 可以渗透气体的多孔结构, 以及对燃料和其中杂质的耐腐蚀性。然后将详细讨论镍金属陶瓷阳极, 尤其是其制备工艺。首先分析氢气和一氧化碳燃料的稳态阳极反应, 然后描述了暂态效应。最后, 讨论使用不同燃料和负载(电流)下的阳极特性。阳极反应和极化将在第 9 章详细讨论。

### 6.2 阳极要求

SOFC 中阳极是燃料气和从电解质中迁移过来的氧离子反应场所, 阳极结构有助于通过电子传导实现必要的电中和。阳极材料的选择主要考虑的因素是阳极的功能和运行环境。显然, 阳极材料必须耐热; 在高的电池运行温度下, 其寿命能够满足商业应用的要求; 必须能够适应从室温与高的运行温度间的热循环。另外, 阳极腔燃料气和氧化产物之间的平衡产生一个很低的氧分压, 而反应物和产物条件的细微不同, 氧分压的变化则有几个数量级。尽管有这些变化, 化学和物理稳定性还是很重要的, 因为燃料氧化产物会腐蚀阳极的某些金属成分, 而阳极中氧化物



成分的电性能和晶格结构会随化学计量的改变而变化。

为了在启动、关闭和瞬间变化等过程中运行简单、可靠,对阳极材料的进一步要求是氧化、还原稳定性,使阳极可以短时间承受高氧浓度、甚至是空气,而不出现结构一致性和电化学功能的不可逆损失。阳极稳定性指的是在整个温度范围内保持其本身结构的完整性,温度范围包括从材料制备温度到正常的运行条件,以及反复循环降低到环境温度。

在整个温度范围内和气体环境中,阳极应始终与其他相接触材料兼容,尤其是与电解质、连接体和其他相关的结构组元。物理兼容要求热-力学性能相匹配,例如热膨胀系数不匹配和相变效应会在温度变化时产生应力。化学兼容要求没有固态接触反应、不出现各种材料组成元素的相互扩散或反应产物层的形成,即使在极限温度,这些都会增加电阻损失或影响阳极其他功能。当然,在装配成串联连接的电堆之后,上述要求同样适合于阳极-连接体界面。相容性还应该包括材料在周围气氛中的耐腐蚀和抗中毒性能,腐蚀和中毒是由诸如硫这样的杂质所引起的。

显然,阳极材料既是一个良好的电子导体,又应该具有电催化活性,这样才能实现快速的电荷交换,从而将电阻和过电势损失降到最低。然而,阳极材料的催化作用过高会诱发一些不必要的副反应,例如烃热解造成炭沉积。电化学反应发生在一定区域(图 6.1),在这个区域内,来自电解质的氧离子向导电极释放电子。这里形成了燃料的气相,传导氧离子的电解质相以及输出电子的金属相,即所谓的三相界面区域。为了有效运行,三相界面不应该像固体材料的二维界面那样只是一个简单的直线结构,而是在三维方向上可以提供一个活性立体反应区域。因此,阳极的制备对于确定这种复杂的三相结构很重要。

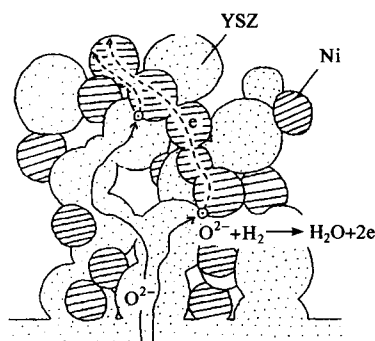


图 6.1 阳极金属陶瓷结构示意图,给出了孔隙和导体的内部渗透网络  
——镍传导电子、氧化钇稳定氧化锆传导氧离子<sup>[2]</sup>  
活性位是两种传导相的接触区,它是燃料通过孔隙的通道

### 6.3 金属陶瓷阳极的选择

鉴于这样的严格要求,只有少数金属或陶瓷可以作为备选材料。在“Nernst 量”之后,现在已经确定氧化钇稳定氧化锆是最合适的高温陶瓷电解质,Baur 和 Preis 研究了铁和石墨作为阳极材料<sup>[3]</sup>。当然,石墨容易受电化学氧化腐蚀,所以用石墨作阳极的电池寿命非常短。铂的高温稳定性和催化特性,也引起了人们关注,还有 Möbius 在历史回顾中提出的其他过渡金属<sup>[4]</sup>。然而电解质与铂不易结合,在界面处会发生电化学作用产生水蒸气可能导致阳极层脱落,结果也不成功。过渡金属也有局限性。一旦阳极腔内氧分压超过一个临界值,铁将氧化生成红色的氧化铁。在某种程度上钴更稳定,但价格高。镍与稳定氧化锆的热膨胀系数严重不匹配,并且在高温时由于晶粒生长团聚,最后堵塞了阳极中的孔隙,使电池运行所要求的三相界面消失。结果发现,所有的金属阳极都不适合用在 SOFC 中。最近开发的纯陶瓷氧化物阳极技术将在后面讨论。

在考虑是选择单相金属还是导电陶瓷电极材料作为阳极材料时,一种可接受的折衷方案是使用金属与陶瓷的多孔复合体,即图 6.1 所示的“金属陶瓷”。目前 SOFC 阳极最常用的是镍-氧化锆金属陶瓷,氧化锆主要作用是在其中作为支架限制金属晶粒增长和团聚,保持镍金属相的分散性和多孔性,保证足够长的阳极寿命。金属陶瓷中与电解质粘接的氧化锆部分提供的是一个结构框架,可以承受不同的热膨胀引起的热应力。这种膨胀会因为复合材料中陶瓷体积分数增加而降低。陶瓷的第二个作用是为金属的电子电导和电催化活性提供氧离子电导作为补充,通过上面已经提到的电化学活性区移位来提高电化学性能。镍-氧化锆金属陶瓷作为一种折衷选择的材料,仍不能满足理想阳极的所有要求。燃料规格种类是一个很重要的因素。许多文献中用氢气作为燃料,而商业上采用碳氢化合物作为主要的燃料。在高温下碳氢化合物燃料会在镍表面快速热解,形成一层致密的炭层破坏了阳极的多孔性,最终破坏金属陶瓷的整体结构。对此,这里有一个补偿办法,在低温聚合物电解质燃料电池中不能被铂催化剂接受的一氧化碳,虽然与氢气相比氧化缓慢,但却非常适合作为 SOFC 的燃料。燃料电池对燃料有很强的适应性,它可以采用由碳氢化合物部分氧化或水蒸气/二氧化碳重整反应得到的富氢和一氧化碳的混合气体作为燃料。但仍然需要考虑碳氢燃料中的杂质。即使硫浓度低至 0.1ppm,镍在高温下对其仍然很敏感。天然气中也含有硫化物,例如,为了安全考虑,在天然气中加入苯硫酚和硫醇作为气味剂。所幸的是,硫毒化的镍表面并不是不可恢复的,使用纯净的不含硫的燃料运行就可以恢复其性能。尽管如此,对在高温下运行的燃料电池来说,必须对燃料进行脱硫,可以使用活性炭对其吸附,也可以通过与氧化锌反应生成固体硫化物等来脱硫。由于燃料气体的来源不

同,例如来自煤的气化,生物热解或发酵,燃料中还会出现其他杂质,特别是氨也可能是 HCl。即使在很低 ppm 范围内,运行 2000h 以上时就可以发现电池性能的变化。但对 HCl 的耐受性要比对硫化氢的耐受性更好一些。然而,所有迹象表明,即使氨的浓度很高也不成问题,在氨浓度高达 5000ppm 时,经过 2500h 测试,对 SOFC 电池电压也没有影响<sup>[5]</sup>。还可能会有以灰尘形式进入的无机物,它与电池中的陶瓷组分中诸如的硅酸盐反应。因此,显然,只有通过燃料进行很好的预处理,才可以获得和保持良好的电池性能。尽管存在以上种种因素,但是镍-氧化锆金属陶瓷仍然成为 SOFC 技术中最普遍采用的阳极。

#### 6.4 金属陶瓷制备

自从 1964 年 Spacil 首次介绍了复合金属陶瓷材料以来,镍氧化锆金属陶瓷阳极的发展使得目前燃料电池性能提高很快<sup>[1]</sup>。尽管 Spacil 的论文是 40 年前发表的,他的观点却同现在的阳极特性要求一致,他提出的许多相关概念及成果目前仍在 SOFC 技术中应用。在高温下长时间运行,多孔金属结构的致密化是一个问题,可通过金属陶瓷复合材料来解决。金属陶瓷中阳极和电解质可以紧密结合,如果有必要可以采用熔融助烧使其结合更加紧密。在金属陶瓷中,必须保证具有连续电子电导的金属成分最小,而氧化锆颗粒也需要形成连接相。因此,Spacil 认识到在复合体中陶瓷的功能主要是结构性的,目的是保持金属颗粒的分散和长期运行中阳极的孔隙率。图 6.2 给出了典型的金属陶瓷阳极结构及元素分布<sup>[6]</sup>。

Spacil 采用非常先进的工艺制备金属陶瓷。将氧化镍与稳定的立方氧化锆混合成注浆成型用的水基浆料。把浆料涂刷到电解质表面,在 1550℃ 烧结。为了提供电子通过阳极的路径,氧化镍在氢气中被还原为金属。因为金属比氧化物更致密,在还原过程中,氧化镍的体积减少了至少 25%,Spacil 认为这有利于提高阳极多孔性。他还提出了用其他沉降方法制备阳极,例如

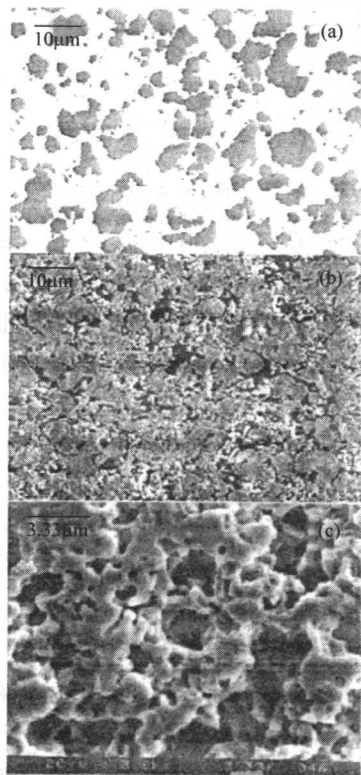


图 6.2 Ni/YSZ 金属陶瓷扫描电镜图像

(a) 镍的分布; (b) 整个金属陶瓷的微观形貌; (c) 氧化锆结构框架

等离子喷涂。在今天考虑燃料电池的性能时,值得注意的是 40 年前,Spacil 就报道了在 1200℃ 高温下功率密度超过 500mW/cm<sup>2</sup> 的电池。

在金属陶瓷中不论是镍还是氧化锆,其自身的物理特性和化学特性对其相容性和功能都是很重要的。在界面处微米量级范围内的紧密结合有利于材料复合和三相电化活性区域的建立。因此,尽管金属镍对氧化锆的亲合性是微弱的,其接触角只有 120°<sup>[7]</sup>,但是金属和陶瓷之间一定程度的物理化学作用或润湿是必要的。为了促进结合,Spacil 提出了采用碳酸锂表面活性剂进行处理,目前主要的是选择一定规格的粉末以确保足够的表面活性。另外一种方法是在氧化锆陶瓷中掺加其他金属,例如钛,以获得合适的界面<sup>[8]</sup>。尽管氧化锆对镍的亲合性是有限的,但这对阻止界面反应或元素的相互扩散是有利的,并在运行条件下可以确保金属陶瓷的两相属性。众所周知,在一个特殊的还原气氛中,使用干燥燃料,燃料电池接近开路运行时,可能形成一种镍-锆的中间金属产物 Ni<sub>5</sub>Zr<sup>[9]</sup>,但是在正常运行条件下,随着锆的再次氧化,使镍沉积。这一结果证明,镍在稳定氧化锆中的固溶度很低,1000℃ 时大约 2%<sup>[7]</sup>,目前,这使得从镍、锆和钇盐的均相固溶体中合成纳米分散的金属陶瓷成为可能<sup>[10]</sup>。

自从 Spacil 以来的几十年中,优化高效耐用阳极的关键是提高材料的性能,有效控制金属陶瓷的微观形态。最初的金属陶瓷中镍含量很高,体积分数超过 50%,从氧化镍中还原,氧化镍的颗粒尺寸大约为 45μm,可以通过 325 目筛孔,在烧结后,镍中含有 10μm 的氧化锆不连续体。因为镍含量超过了所要求的电子传导对应的最小金属含量,陶瓷组元不连接,使得镍长时间集聚,阻碍了氧离子迁移,因此其热膨胀系数非常高。对这些材料,要求 1550℃ 的温度,将阳极烧结到氧化锆电解质基体上。现在,亚微米陶瓷粉末可以在 1400℃ 或更低温度下烧结,获得了一个更高比表面积的阳极。由于陶瓷含量增长,金属陶瓷的热膨胀系数下降,与之相对应,制备、还原和运行过程中的应力都降低,防止了引起电极老化的微裂缝<sup>[7]</sup>。现在使用的是尺寸为 1μm 的氧化镍颗粒,而氧化锆中常常含有 25μm 或更大<sup>[11]</sup>的粗粉末,用来形成阳极的骨架结构,防止镍的团聚,同时混合有 0.5μm 的细粉末来促进烧结。使用这种粉末混合体在 YSZ 电解质基板上形成电极层,YSZ 电解质基板厚度为 150μm 或更厚,它保证了电池结构的强度。

近期的发展趋势是发展阳极支撑电池,使得电池能在 800℃ 或更低温度下运行。在整个系统中,低温有助于材料特性的体现,并且能够使用低成本金属结构和连接体组件。在低温下运行减小了热-力学应力和组件的反应,大大提高了电池的寿命。但从另一方面来说,低功率输出是它的不足之处,因此对 YSZ 电解质来说,当温度低于 800℃ 时电阻大幅度提高,这需要将电解质厚度减小到 10μm 来降低内阻。因此,近来电池发展的趋势是使用阳极,作为薄层电解质的结构支撑体和应力承载体而不是仅仅把阳极作为一个功能性组元。厚度达到了 1mm 的结构性能

金属陶瓷,不仅作为氧化重整氢气及一氧化碳的场所,而且对碳氢燃料进行处理。同样在低温下,大大降低了氧化反应的热活性,增加了极化,因此,这就促进了对阳极电催化性的关注<sup>[12]</sup>。这种情况下,通常希望阳极是梯度结构,用一个高孔隙大晶粒的基体承载与电解质层相连的微细结构的电催化活性功能层<sup>[13]</sup>。图 6.3 给出了阳极支撑电池材料的微观形貌。

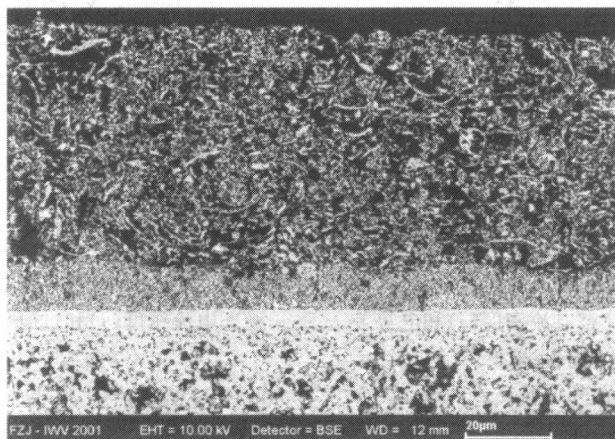


图 6.3 阳极支撑薄膜电解质电池结构的微观形貌

在致密电解质层的两侧均有一层微细结构的功能层,提高电极反应的电催化性能。

图中显示了整个阴极层的厚度,但只给出阳极基底的一小部分(底部)

[Jülich 研究中心(FZJ)再现]

## 6.5 稳态条件下的阳极特性

第 9 章中将详细讨论电极反应和相应的极化现象。在本节及以下两节将讨论各种条件下的阳极性能。

阳极在电解质上成形后,有必要测试其电化学性能,并与电解质、阴极和连接体对整个电池电阻的贡献作比较。很难将单个电极(阳极或阴极)性能和它们同电解质界面特性从整个燃料电池性能中区分出来。在标准的液态电化学中,可以采用第三个参比电极来区分这一点,通过研究可以确定电极的电势。在燃料电池实例中,参比电极连接的几何形状和位置以及实验中的人为因素,使得电极性能的研究复杂化了<sup>[15]</sup>。Nernst 方程可以计算电极间的开路电压,开路电压差取决于阳极一侧氧分压,因为阴极通常暴露在空气中,具有固有电势,可以采用阴极侧电势作为参考来监测整个电池电压。尽管存在一些问题,采用三电极法的直流电(DC)法测量仍然是最好的稳态评价技术,它可以有效地描述阳极过程。

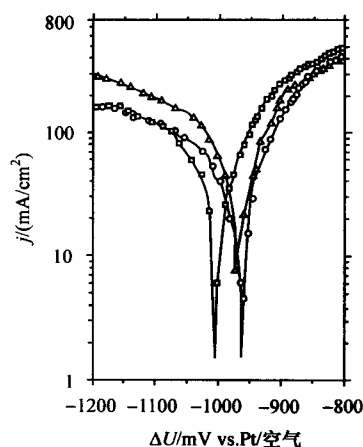


图 6.4 950°C 时, 随氢分压变化, Ni/YSZ 金属陶瓷阳极稳态电流密度( $j$ )和电势差( $\Delta U$ )特性曲线<sup>[16]</sup>

(○)  $p_{H_2} = 0.19 \text{ bar}$ ,  $p_{H_2O} = 0.05 \text{ bar}$ ;

(□)  $p_{H_2} = 0.48 \text{ bar}$ ,  $p_{H_2O} = 0.05 \text{ bar}$ ;

(Δ)  $p_{H_2} = 0.48 \text{ bar}$ ,  $p_{H_2O} = 0.12 \text{ bar}$ ;

参比电极 Pt 在空气侧; 根据 Nernst 公式给出了平衡电势的位移

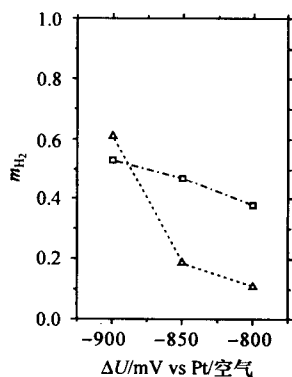


图 6.6 由 Nernst 条件决定的平衡态过电势( $\Delta U$ )

在温度(◇)725°C 和(Δ)950°C,

由氢气  $m_{H_2}$ ,  $p_{H_2O} = 0.05 \text{ bar}$ , 决

定的反应量级  $m$  说明控制反应的机理在变化

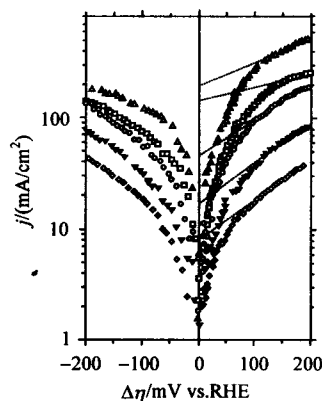


图 6.5 在 Nernst 气体组成不变条件下, 稳态电流密度( $j$ )和过电势( $\Delta \eta$ )的特性曲线<sup>[16]</sup>

$p_{H_2} = 0.48 \text{ bar}$ ,  $p_{H_2O} = 0.05 \text{ bar}$ ; 对于温度: (◇)

725°C, (▽) 780°C, (○) 845°C, (□)

890°C, (Δ) 950°C

通过不同比例的燃料气体( $H_2$ 、 $CO$ )和相对应的生成物( $H_2O$ 、 $CO_2$ ), 详细研究了典型的 SOFC 金属陶瓷阳极的电流/电压特性, 图 6.4 为在一定氧分压下电流密度-电压的特性曲线, 图 6.5 为不同运行温度下的曲线。测量到的电流密度的对数与阳极过电势的关系, 呈现出一个标准的 Tafel 型特性, 一旦越过极限值, 相应的平衡电势就取决于温度了。图 6.5 的正值部分是燃料电池阳极氢气氧化反应的过电势; 过电势的负值部分是平衡电势下阴极的过电势, 反映了系统中水蒸气的电解。已经报道了氢气的反应量级在 725°C 时接近于 0.5, 这是在过电势为常数时, 从  $\Delta \lg j / \Delta \lg p_{H_2}$  中推断出来的, 其中  $j$  是电流密度; 该值与电荷迁移反应中吸附的氢原子的值相等。这是从气相中吸附的氢分子解离后的结果, 假定在镍表面发生气相氢分子的吸附和解离。阳极硫中毒现象证实了这

个假设,硫在镍表面发生化学吸附。然而,随着过电势和温度的升高,反应量级出现下降趋势(图 6.6)。这表明,在此条件下阳极表面覆盖的氢气对阳极侧氢气的分压不敏感了。

与阳极热活化类似,从电流密度对数值与温度倒数构筑的 Arrhenius 曲线可以估算氧化反应的活化焓。这里,又在 Tafel 区域内,活化焓从低于 840℃ 的 130kJ/mol 降到更高温度时的 110kJ/mol。而在低温条件下,电荷迁移反应为控制步骤,随着温度升高,其他的限制条件也表现出来。这与在低温燃料电池中改进阳极的实际发展相吻合,在低温燃料电池中主要通过电催化来提高电荷迁移,在高温时温度与电极活性的关联性减弱,通过热活化作用,阳极性能可以满足要求。

## 6.6 平衡态附近的暂态阳极特性

扰动技术是通过持续电流方法来补充稳态特性,例如由电流或电压的跃变产生的时域暂态,或者通过电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)对系统性能进行频域分析<sup>[17]</sup>。这种方法揭示了基于响应时间的过电势损失的机理,并把它们与纯电阻效应区分开来。其他的系统参数如施加的电压、温度或气体环境的变化都会影响对特定物理化学过程中所观察到的 EIS 特征的分析。通过等效电路可以分析实际系统,电子模拟可以得到实际组分的频率响应。产生阻抗谱特性的过程并不一定需要电,但是与整体极化损失有关的任何一个储存和消耗过程都会在等效电路中表现为一个对应的模拟电子元件。

在阻抗谱的高频端,实轴上的截距代表了测试系统中的一系列欧姆组件,这部分并不发生相移。类似地,低频端的状况与电池的直流电特性相对应的稳态条件相接近。在两端之间出现的任何一个频谱特性都代表了一个特定时间相关的损耗过程。因此,值得注意的是阻抗谱不能分辨阳极系统中具有相类似时间常数的两个过程。

实际上,在高温燃料电池的阳极,通过阻抗谱观察到的产生极化损失的机理在数量和意义上存在明显的不一致。根据单个阳极结构和实验条件,至少可以分辨出 3 种特性<sup>[17,19]</sup>。通过对两种不同微观结构的金属陶瓷阳极<sup>[20]</sup>在 1000℃ 含水 3% 的氢相同的环境中运行,清楚地说明了阻抗谱的多变性。在两种实验的 EIS 结果(图 6.7)中,都能够区分具有相类似时间参数的 3 种组件,对应阻抗谱的振幅明显不同,所采用的阳极是不同的,一种是由 0.4 $\mu\text{m}$  的 YSZ 粉与 0.4 $\mu\text{m}$  和 10 $\mu\text{m}$  两种氧化镍粉末组成,还原后为镍 40%、YSZ 60% 的多孔金属陶瓷;另一种是由亚微米微细颗粒等离子粉末工艺制备,还原后成为 50% 镍和 50% YSZ 的多孔金属陶瓷。

然而,通过详细研究一些阳极系统的实验模型,对于阳极阻抗谱的解释已经取

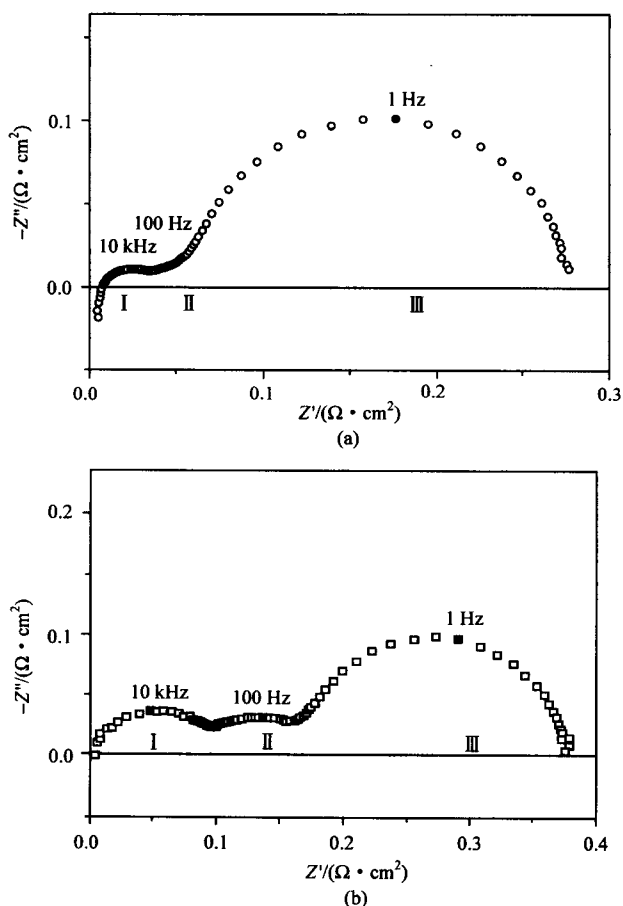


图 6.7 不同微观结构金属陶瓷的阻抗谱图

(a)由标准阳极配方制备;(b)由等离子工艺加工的微细颗粒制备。

两种结果都分为3种消耗过程,两种情况具有类似的时间常数。实验条件相同,

1000℃,氢气中含3%的水<sup>[18]</sup>。

$Z'$ =实部或电阻, $Z''$ 为虚部或电抗,组元的总阻抗  $Z=Z'+iZ''$

得了一致。电荷迁移过程是系统中唯一纯阻性组件,可以估算它的时间常数。阻抗实部不应该超过  $1\Omega$ ,虚部即界面电容大约为  $10\mu\text{F}/\text{cm}^2$ <sup>[21]</sup>,这对应着 10kHz 的特征频率量级。图 6.7 中的特征 I 对应了电荷迁移过程。其他实验也同这个结果保持一致<sup>[19]</sup>,电容随温度和气体环境变化,特别是随氢气和蒸汽分压变化表明,在界面区域部分依赖于吸收。因此,扩散和质量迁移过程表现出更慢的特点。实际上,一个非常慢的机理可能是一个假象,因为在活性阳极区附近,Nernst 电势的变化超过了调制时间的量级 1s(1Hz),在测量中与暴露固定气体组成中的参比电极



(例如实验中的阴极一侧)不同。使用阳极一侧的参比电极可以限制浓差极化效应<sup>[18]</sup>,很明显这是实验系统的一个功能,而不是电极的特殊之处。如果是通过电化学反应将气体传输到测试阳极,即与第二个同样的装置直接接触来交换反应物和产物,而不是通过气相扩散,那么在同样的工作条件下,特性Ⅱ也会受到限制。假定没有气体逸出整个系统,那么就不出现对应的阻抗谱特征。

## 6.7 带负载的阳极特性

目前所讨论的阻抗谱,都是对平衡态的阳极进行的,即电极中不是纯直流。通过对带负载阳极性能的阻抗分析,可以获得更多的信息,过电势是一个自变量。在Tafel区,电流和过电势呈现对数关系(图6.4)。这样就进一步证实了与获得的阻抗谱特征是一致的,结果随着过电势的增加,与该反应相对应的阻抗谱图迅速收缩,阻抗的实部和虚部都减小,表观界面极化减小。同时,靠近低频端的电抗会出现与容抗反相的感性现象。高频感性效应通常是测量系统的人为因素所引起的,与自感应有关;而低频感性特性一般可以解释为中间吸附反应产物的证据,与自催化效应有关。图6.8说明了这一点。物质传输效应受过电势影响,例如浓度梯度的改变,反应产物占据的表面位置就会增加,或生成反应中间产物。它们也可能受到温度影响,例如由于热解吸,或者甚至是温度引起气体黏度变化。当阳极接近扩散极限条件时,一个很清楚的例子是相应阻抗谱图的扩展,表明由于燃料匮乏或缓慢脱附和反应生成物排放导致极化增加。

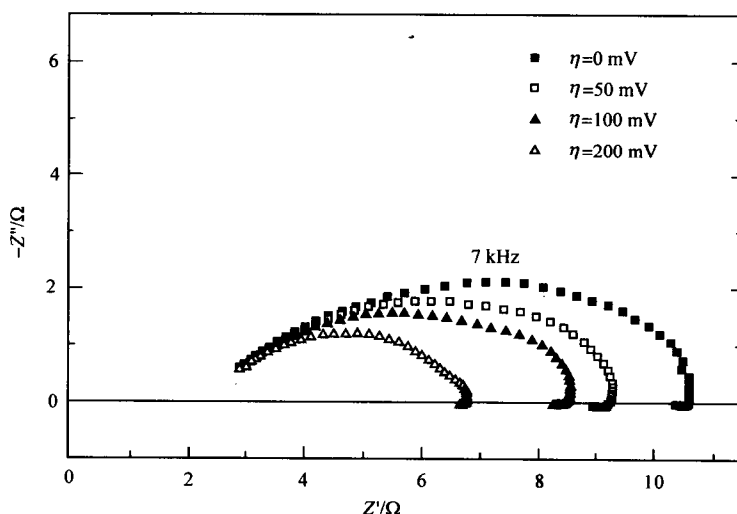


图 6.8 低频感应曲线,  $700^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2}=0.13\text{bar}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=5\times 10^{-4}\text{bar}$  条件下,丝网印刷 Ni/YSZ 金属陶瓷阳极薄膜上,随着过电势  $\eta$  增加电化学阻抗谱的变化<sup>[21]</sup>

讨论中需要指出水蒸气不只是一种单纯的反应生成物。几年来人们已经意识到燃料与反应生成物分压比不仅改善了阳极侧的氧分压和 Nernst 平衡电势,而且也改善了极化。Mogensen 和 Lindegaard<sup>[23]</sup> 对金属陶瓷阳极在  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1.0\text{bar}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03\text{ bar}$  和  $0.0022\text{bar}$ , 相应的  $p_{\text{O}_2} = 4.5 \times 10^{-18}\text{ bar}$  和  $6.5 \times 10^{-21}\text{ bar}$  条件下做了阻抗谱分析(图 6.9)。高频区电荷迁移阻抗谱几乎不变,而低频区

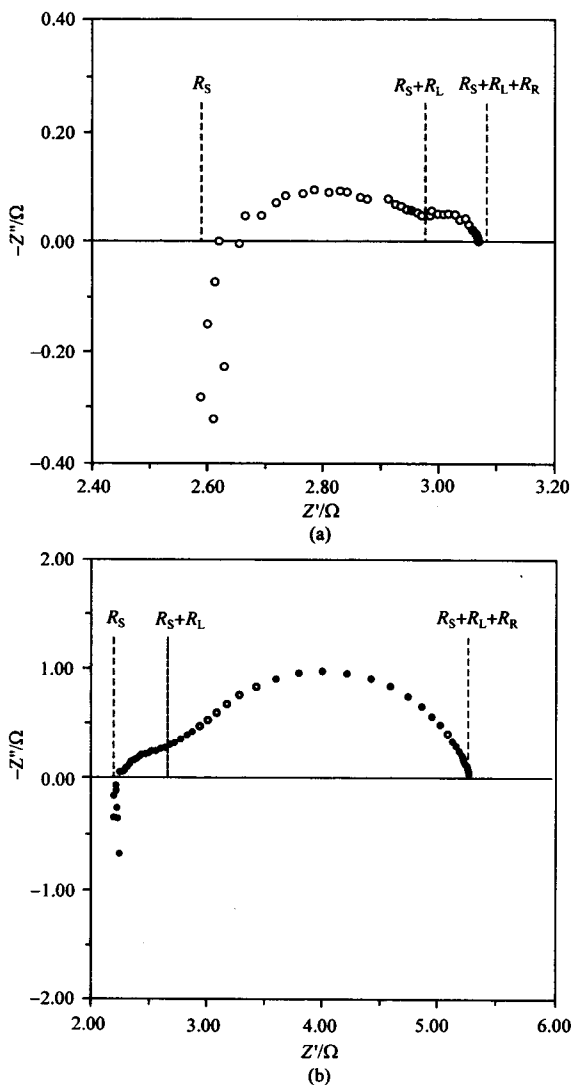
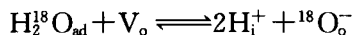


图 6.9  $1000^{\circ}\text{C}$  时金属陶瓷阳极阻抗谱与水分压的依赖关系

对于燃料与反应产物的比率为:  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03\text{ bar}$  和  $0.0022\text{bar}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1.0\text{bar}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 4.5 \times 10^{-18}\text{ bar}$  和  $6.5 \times 10^{-21}\text{ bar}$ 。  $R_s$ —材料的欧姆电阻;  $R_L$ —电荷迁移电阻;  $R_R$ —质量迁移电阻<sup>[22]</sup>

迁移极化高了一个数量级。因此,水在金属陶瓷阳极中有催化功能。最近的工作又给出了一种解释。Sakai 等<sup>[24]</sup>报道当来源于水中的氧同位素与导电氧化物陶瓷中的氧空位的交换比来源于氧分子中的氧要快得多。反应如下所示:



这里水分子吸附在氧化锆表面的氧空位上,例如,水可逆解离的氧离子占据空位,加上两个间隙或吸附的氢离子。氢作为间隙离子进入氧化锆的溶解度是很低的,900℃时每摩尔标准 YSZ 中只有相当于  $2 \times 10^{-5} \text{ mol}$  水,比在氢离子导体例如铈酸锶中低了 3 个数量级,但是在电子电导率极低的陶瓷材料中它的影响是不可忽略的。Raz 等<sup>[25]</sup>提出了水吸附能量理论:为了在陶瓷表面发生上述交换反应,需要在陶瓷表面发生化学吸附,而电池的运行温度可以维持这一反应,因为这个过程的焓很高,约为 100 kJ/mol。陶瓷表面  $\text{H}_2$  的化学吸附焓更高,因此可以保持在 700℃ 左右,此时可以测量氢离子电导率。界面极化对水分压的依赖性可以在 1000℃ 的实验中得到验证<sup>[26]</sup>。这些过程可以描述为表面的羟基化(图 6.10)。因此,可以假设在电解质表面通过化学吸附作用产生了氢氧迁移或者在表面附近随着氢的进入产生了氢离子迁移。

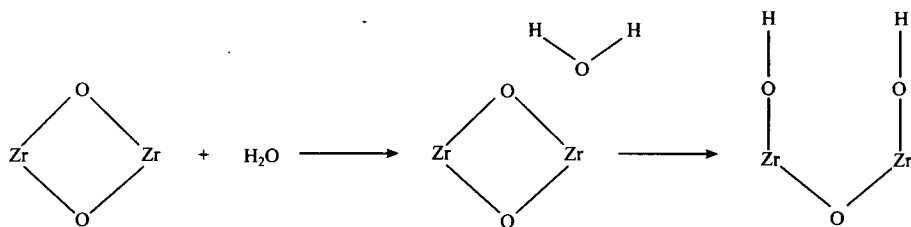


图 6.10 水在氧化锆表面化学吸附的羟基化作用模型<sup>[25]</sup>

Mizusaki 等<sup>[27]</sup>还讨论了金属陶瓷中镍组分的氧吸附,它可以调节金属陶瓷表面上的氢迁移。要求阳极反应从广泛讨论的线性三相界面脱离原位,形成一个功能性的立体阳极,这是上述迁移机理的结果。在一个给定的表面上,线性三相界面(TPB)结构可以扩展为一个活性区域,借助阳极结构通过电子传导和离子传导渗透,穿过阳极结构形成一个活性区域(图 6.1)。三相界面宽度接近  $1 \mu\text{m}$ ,与金属陶瓷中镍颗粒的尺寸在一个数量级上,在活性电极区域内,金属陶瓷粒子的整个表面均适合进行阳极反应。如果气孔是亚微米级的,则 Fick 或 Knudsen 扩散模型就可能是正确的,在镍表面和它们的电离区,就会发生双氢分子的离解吸附。那么氧离子和氢离子就可以在金属陶瓷内部穿过三相界面发生交换产生羟基反应位,成对结合并且释放出水。

这个模型提出了阳极结构中电化学活性部分有效厚度的概念。Primdahl 和 Mogensen<sup>[20]</sup>发现当电极厚度降到  $20 \mu\text{m}$  时极化效果与电极厚度没有关系,最近的研

究<sup>[26]</sup>认为活性区的深度为  $10\mu\text{m}$ 。数学模拟<sup>[29]</sup>和实验结果是一致的(图6.11)。除了厚度,金属陶瓷可以看成是一个单纯的接触层,在阳极支撑的中温燃料电池中,还具有结构和力学功能。因此,存在一个有效区域以进行重整类的燃料反应。已经报道了一些以此为目的的研究工作,如含钨催化剂<sup>[30]</sup>。在改进的燃料电池结构中,支撑阳极不仅具有机械的和结构的功能而且具有热控制和化学功能,支撑阳极的优化将取决于对反应机理的进一步实验验证,采用新的数学模型可以解释<sup>[31~34]</sup>。

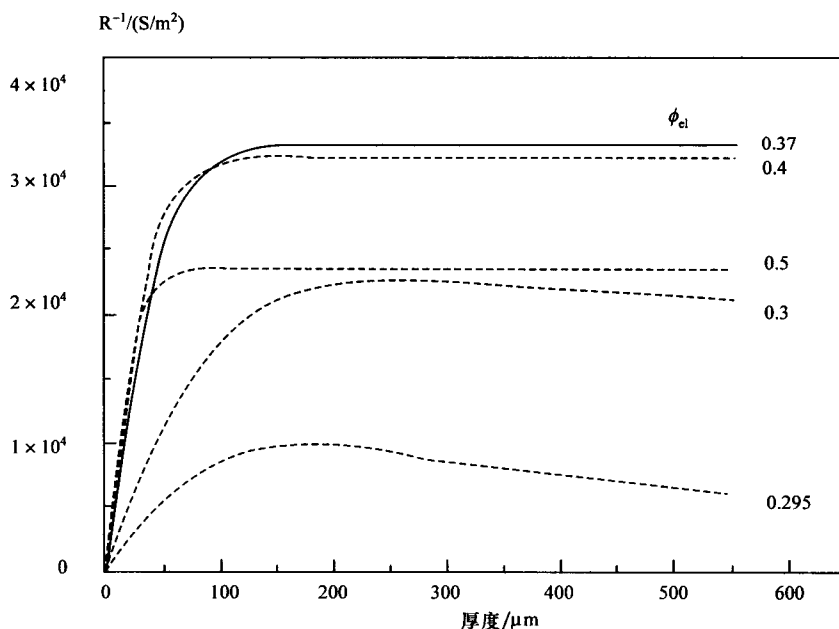


图 6.11 与电极厚度有关的极化作用数学模拟<sup>[29]</sup>

$\phi_{el}$  为金属陶瓷中电子导体(镍)的体积分数;交换电流密度  $i_0 = 0.1 \text{ A/cm}^2$ ;

金属组元的电导率  $\sigma_{el} = 2 \times 10^6 \text{ S/m}$ ,陶瓷组元的氧离子电导率  $\sigma_i = 15 \text{ S/m}$ ,两组件的晶粒尺寸均为  $1\mu\text{m}$

## 6.8 阳极在非氢燃料下的运行状况

现在已经基本了解了氢燃料电池的机理。由于缺少供氢的设施,实际应用中,希望使用碳氢燃料。在一些燃料电池的试验中,天然气是理想的燃料,其他燃料也已经引起了关注。这样 Ni 金属就暴露在碳氢化合物中。因此会出现阳极积炭,为了避免积炭,通常的做法是将燃料气重整,即碳氢化合物与水蒸气反应生成氢气/一氧化碳的混合物,作为实际电池的燃料。因此,金属陶瓷阳极作为一氧化碳电化学反应的场所动力学过程与氢气一样重要。现已证明,二氧化碳的作用与氢燃料电池中水的作用类似,Aaberg 等<sup>[35]</sup>观察到用  $55\% \text{ CO}_2$  和  $\text{CO}$  为燃料,界面极化最

小。现有证据<sup>[36]</sup>表明,CO分压在一个很宽的范围内,都会对极化产生影响,当CO分压降到1atm反应级数为0.5时,二氧化碳分压的增加会减小极化。因为氧分压不是独立变量,由下式给出:

$$p(\text{O}_2) = K p^2(\text{CO}_2) / p^2(\text{CO})$$

所以,对二氧化碳来讲反应级数为0.5,相当于对氧为0.25。如果认为吸附物质与氧一样时,那么氧可能吸附在三相界面附近的氧空位处,一氧化碳吸附在金属上。在文献<sup>[36]</sup>中,阻抗谱在低频时不稳定,很难获得低频条件下的结果。这与暴露于一氧化碳中的电极受强电干扰时的结果相一致<sup>[37]</sup>。这引起了人们对相应的可逆Boudouard 焦化反应  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$  的考虑,炭占据了一氧化碳的吸附位置,与二氧化碳反应或者电化学氧化从而去除炭。

在碳氢燃料与水蒸气反应之后,允许含有微量二氧化碳的氢气和一氧化碳作为重整气进入阳极,此时情况更加复杂。氢气的电化学氧化速率是一氧化碳的几倍,随温度升高倍数逐渐增加,而且水煤气变换反应比前两个更快<sup>[38]</sup>。然而,与H<sub>2</sub>相比,CO含量很小,当输入的重整器的水蒸气和炭的体积比为2时,800℃时CO占总气体的14.9%,1000℃增加到17.2%。结果,两种燃料的电化学消耗速率相当,极化没有明显增加,系统中没有出现积炭。在大型示范装置中,重整燃料混合气在SOFC系统中长时间成功运行,证实了上述实验室结果。

## 6.9 碳氢化合物直接氧化阳极

碳氢化合物重整通常在系统中的辅助设施上进行,这就影响了投资维护和整个系统效率,因此促进了人们去开发能够在燃料电池阳极直接氧化的系统和材料。一段时间以来人们已经认识到在高电流密度下,甲烷在阳极电化学反应产生蒸汽和二氧化碳,在阳极侧高的氧分压时,甲烷可以在镍金属陶瓷上氧化而不出现严重的积炭<sup>[39]</sup>。假设电池的氧化产物重整了进来的燃料,尽管维持一定电流,但是要得到高于临界值<sup>[39]</sup>的功率密度在商业运行中是不现实的。可以在燃料中加入一些水蒸气,或者通过部分氧化的自热重整,可以扩展操作范围,特别是已经提到的采用共催化剂<sup>[30]</sup>在整个阳极实现分散重整<sup>[41]</sup>(图6.12)。然而,这样一个不需要重整的直接氧化过程,显然要求改进的阳极材料,这种阳极材料与已经建立的镍-氧化锆体系不同。

Spacil 提出在金属陶瓷中使用过渡金属铁和钴,尽管对碳氢化合物的热解活性较低,但是在高水蒸气环境下镍容易被腐蚀。对于银和铜,它们的氧化物在低于制备金属陶瓷要求的烧结温度下就会分解或者熔化(银的熔点为960℃,铜的熔点是1083℃);它们都是难熔金属。但是,在催化技术中发现了铜复合氧化铈的优越性<sup>[42]</sup>。高温下暴露于燃料气中的铜氧化物部分还原以及由此引起的氧化还原特性可以实现氧在晶格和气相中的交换,有利于表面反应。铜-氧化铈复合阳

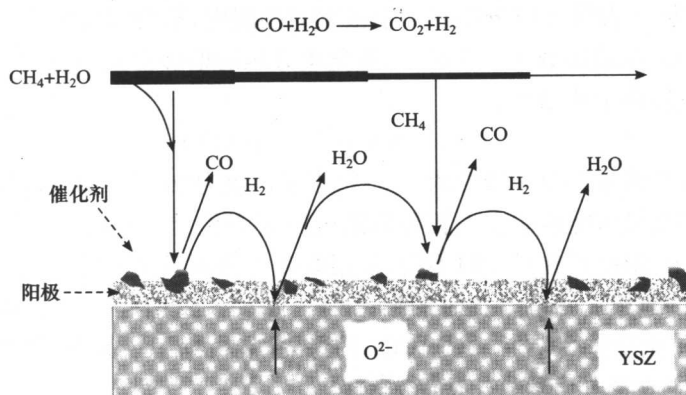


图 6.12 加湿的甲烷内部反应产物分布式过程示意图

极<sup>[43,44]</sup>很有发展前景。烧结铜复合材料的困难可以通过在致密氧化锆基质上成型一个同种材料的多孔氧化锆框架来解决,然后通过铜和铈的硝酸盐溶液引入铜和铈,再经过干燥和热解,这个过程与已经阐述过的阳极和阴极催化剂的制作过程相似<sup>[45]</sup>。因为铜在氧化锆中不固溶,所以同时引入两种阳离子是可能的,正如电极功能要求的那样,两相保持分离。图6.13给出了报道过的使用氧化锆支撑的

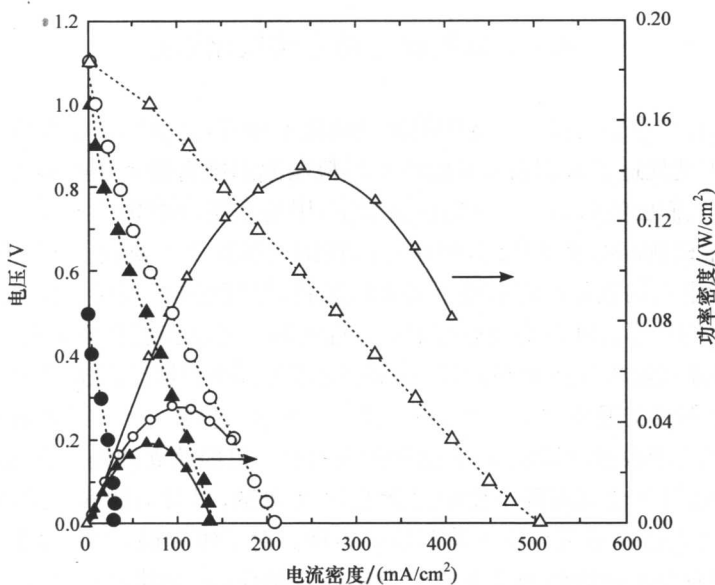


图 6.13 800℃时铜金属陶瓷的电流-电压特性曲线,给出了碳氢燃料的效果和氧化铈的催化效果<sup>[48]</sup>

(O) H<sub>2</sub> 于 Cu/YSZ 金属陶瓷上; (Δ) H<sub>2</sub> 处于氧化铈催化的金属陶瓷上; 实心符号的为甲烷

铜-氧化铈复合材料的电池性能。显然使用甲烷燃料的功率密度比使用氢气的要低很多,但是,与在氧化锆基质上单独使用铜很小的功率度相比,使用氧化铈的协同催化作用非常明显。图 6.14 为复合阳极的稳定性提供了证据,这与镍金属陶瓷形成对照,镍金属陶瓷在燃料电池运行 30min 之内由于积炭永久失效。现在正在对氧化铈-铜体系进行深入研究,以实现高碳氢化合物的直接氧化<sup>[43]</sup>。

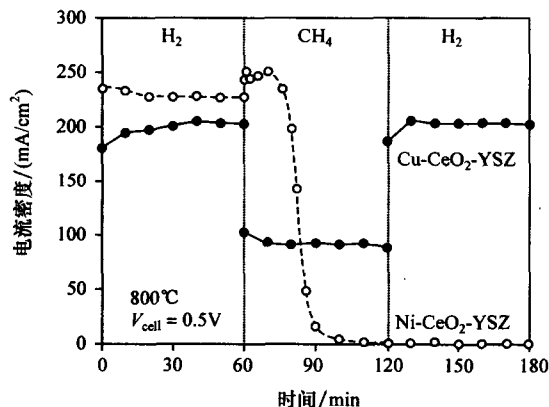


图 6.14 氧化铈催化的铜金属陶瓷在不同燃料条件下的稳定性,与镍金属陶瓷快速不可逆钝化相对照<sup>[43]</sup>

耐高温电子电导陶瓷也可以作为直接氧化阳极的备选材料。现在已经对氧化铈及其与其他稀土元素的固溶体,铈酸盐和钽酸盐进行了研究<sup>[46]</sup>。它们的电导率随气体环境会发生变化,那么它们必须和金属复合使用。钙钛矿,一般表达式为  $ABO_3$ , 其中 A 和 B 为两种金属,总化合价为 6, 可以通过 A 或 B 位部分取代或 A 和 B 位同时取代形成一个掺杂范围较宽的固溶体。例如在 SOFC 技术中使用了这些化合物,其中用亚铬酸盐作导电连接体和气体隔离器。它们在燃料电池整个氧分压范围内,氧分压从近乎开路状态下的阳极侧 ( $10^{-20}$  bar) 到阴极一侧大气环境或者甚至加压条件,均具备所要求的稳定性,而且具有足够的电导率。铬酸镧导电且稳定,遗憾的是电催化活性很低。因此 Baker 和 Metcalfe<sup>[47]</sup> 采用了取代方法,钙取代 A 位,镍和钴取代 B 位。Primdahl 等<sup>[48]</sup> 在镧钙钛矿的铬位使用了 3% 的钒。使用低价态金属离子取代 A 位需要补偿,这种补偿或者通过使用更高价态的离子取代 B 位来实现,或者通过氧晶格缺陷来实现;与没有催化作用的母体结构比较,这样可以通过氧交换和催化作用提高材料的活性。Sauvet 等<sup>[49]</sup> 在综述氧化物基阳极时指出,为了提高铈部分取代 A 位铬酸盐材料的活性,要求 B 位有促使 C—H 键断裂的催化剂,特别是镍、钨或者铂。在氧化铈和亚铬酸盐上,甲烷的催化氧化促进了进一步氧化,生成二氧化碳和水。但是,如果镍取代铬位达到

10%，在 500~800℃ 温度范围内，镍就对氢气和一氧化碳有选择性<sup>[50]</sup>。在燃料电池运行中，较低的金属镍表面覆盖避免了积炭，同时为燃料活化提供了必要的选择位<sup>[51]</sup>。最后，需要提到其他备选材料，如碳化钒阳极可用于直接气化固体燃料<sup>[52]</sup>。

## 6.10 小 结

镍氧化钪阳极经过几十年的发展已经使 SOFC 具有了较长的寿命和较高的性能，但是燃料重整仍然需要使用商业可行的碳氢化合物燃料运行。显然，阳极反应受三相界面控制，金属陶瓷复合阳极的微观结构至关重要。结果用于制作阳极粉末的工艺方法和用于将其沉积在电解质上的制备技术是制造高性能阳极的关键。适合低温下运行、具有薄层电解质的阳极支撑电池正在成为关注的焦点。

采用稳态下直流电方法和动态下阻抗谱法可以评价阳极性能。已经阐明了氢的反应途径，数学模型为电极过程提供了微米级和纳米级的解释。在更高的电流负载条件下，对扩散过程的研究表明电催化活性阳极厚度在 10μm 左右。然而，实际上要将电子输出到连接体，必须使用更厚的阳极层来提供足够的电导。

在阳极上使用非氢燃料是商业化的要求，并且因为积炭而更具挑战性。通常，在燃料与阳极接触之前都需要进行碳氢化合物的预重整。使用镍金属陶瓷阳极可以实现直接内部重整，但是长期运行过程中，积炭是一个问题。其他可能的阳极金属例如铜，可以阻止炭的生成，但是它们的性能不能完全令人满意。当前研究的主要趋势是稳定的直接氧化阳极，使用由铜和氧化钪类陶瓷复合的改进型金属陶瓷；鉴别具有足够催化活性的混合电导陶瓷的方法是在没有任何金属的条件下，将其作为阳极单独运行。最后的挑战是生产可直接氧化的碳氢化合物阳极。事实表明这是可行的，并且阳极正在不断的发展。

## 参 考 文 献

- [1] H. S. Spacil, US Patent 3,558,360; filed October 30, 1964, modified November 2, 1967, granted March 31, 1970.
- [2] T. Ogawa, T. Ioroi, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and Z.-I. Takehara, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 93-4, 1993, p. 479.
- [3] E. Baur and H. Preis, *Z. Elektrochem.*, **43** (1937) 727.
- [4] H.-H. Möbius, *J. Solid State Electrochem.*, **1** (1997) 2; this work, Chapter 2.
- [5] S. C. Singhal, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 93-4, 1993, p. 665.
- [6] J.-H. Lee, H. Moon, H.-W. Lee, J. Kim, J.-D. Kim and K.-H. Yoon, *Solid State*



- Ionics*, **148** (2002) 15.
- [7] S. Primdahl, B. F. Sørensen and M. Mogensen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 489.
- [8] D. Skarmoutsos, F. Teitz and P. Nikolopoulos, *Fuel Cells*, **1** (2001) 243.
- [9] T. Wagner, R. Kirchheim and M. Rühle, *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992) S85.
- [10] A. Ringuedé, J. A. Labrincha and J. R. Frade, *Solid State Ionics*, **141-142** (2001) 549.
- [11] H. Itoh, Y. Heie, T. Yamamoto, M. Mori and T. Watanabe, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 750.
- [12] P. Holtappels, Jülich Research Centre Report 3414, 1997/Thesis, University of Bonn.
- [13] R. N. Basu, G. Blass, H. P. Buchkremer, D. Stöver, F. Tietz, E. Wessel and I. C. Vinke, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 995.
- [14] Research Centre Jülich website <http://www.sofc.de> (2002).
- [15] F. van Heuveln, Thesis, University of Twente, Netherlands, 1997, p. 167.
- [16] P. Holtappels, L. G. J. de Haart and U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1620.
- [17] J. R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [18] S. Primdahl and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 2827.
- [19] P. Holtappels, L. G. J. de Haart and U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 2976.
- [20] S. Primdahl and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 3409.
- [21] N. L. Robertson and J. N. Michaels, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1494.
- [22] A. Bieberle, PhD Thesis, ETH Zürich, Switzerland, 2000.
- [23] M. Mogensen and T. Lindegaard, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993, p. 484.
- [24] N. Sakai, K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, H. Yokokawa, Y.-P. Xiong and M. B. Phillips, *Electrochemistry*, **68** (2000) 499.
- [25] S. Raz, K. Sasaki, J. Maier and I. Riess, *Solid State Ionics*, **143** (2001) 181.
- [26] M. Brown, S. Primdahl and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 475.
- [27] J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, T. Yamamura, K. Kamitani, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikata, M. Ippomatsu, S. Nakagawa and K. Hashimoto, *Solid State Ionics*, **70/71** (1994) 52.
- [28] J. Misusaki, H. Tagawa, T. Saito, K. Kamitani, T. Yamamura, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikata, M. Ippomatsu, S. Nakagawa and K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2129.
- [29] P. Costamagna, P. Costa and V. Antonucci, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 375.
- [30] P. Vernoux, PhD Thesis, INP Grenoble, France (1998).
- [31] P. Costamagna, P. Costa and E. Arato, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 967.

- [32] S. Sunde, *J. Electroceramics*, **5** (2000) 153.
- [33] A. S. Ioselevich and A. A. Kornyshev, *Fuel Cells*, **1** (2001) 40.
- [34] S. H. Chan and Z. T. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A388.
- [35] R. J. Aaberg, R. Tunold, S. Tjelle and R. Odegard, in *Proceedings of the 17th Risø International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*, eds. F. W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderorth, M. Mogensen and B. Zachau-Christiansen, Risø National Lab., Roskilde, Denmark, 1996, p. 511.
- [36] F. Z. Boulenguar, K. Yashiro, M. Oishi, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada and J. Mizusaki, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 759.
- [37] P. H. Middleton, International Energy Agency Adv. Fuel Cells Programme, Annex II Activity Meeting, Chexbres, Switzerland (1993) p. 54.
- [38] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 1630.
- [39] T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1161.
- [40] J.-H. Koh, B.-S. Kang, H. C. Lim and Y.-S. Yoo, *Electrochem. Solid State Lett.*, **4** (2001) A12.
- [41] A.-L. Sauvet and J. T. S. Irvine, *Fuel Cells*, **1** (2001) 205.
- [42] W. Liu and M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, **153** (1995) 304.
- [43] S. Park, R. Craciun, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 3603.
- [44] C. Wang, W. L. Worrell, S. Park, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A864.
- [45] K. R. Thampi, A. J. McEvoy and J. Van Herle, in *Ionic and Mixed Conducting Ceramics II*, eds. T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrell and H. L. Tuller, The Electrochemical Society Proceedings, Princeton, NJ, PV94-12, 1994, p. 239.
- [46] J. T. Irvine, P. R. Slater, A. Kaiser, J. C. Bradley, P. Holtappels and M. Mogensen, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. J. Huijmans, Switzerland, 2000, p. 471.
- [47] R. T. Baker and I. S. Metcalfe, *Appl. Catal. A* **126** (1995) 319; *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, p. 781.
- [48] S. Primdahl, J. R. Hansen, L. Grahl-Madsen and P. H. Larsen, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A74.
- [49] A.-L. Sauvet, J. Guindet and J. Fouletier, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. J. Huijmans, Switzerland, 2000, p. 567.
- [50] J. Sfeir, P. A. Buffat, P. Möckli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. J. Matthieu, J. Van herle and K. R. Thampi, *J. Catal.*, **202** (2001) 229.
- [51] J. Sfeir, PhD Thesis, EPFL, Lausanne, Switzerland, 2001.
- [52] T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, US patent 6,183,896, 2001.

## 第7章 连接体

Harlan U. Anderson 和 Frank Tietz

### 7.1 引言

在高温 SOFC 中连接体有两种作用:一是实现电池单元之间的电连接;二是在电池堆内隔离开燃料气和氧化气。所以,对连接体材料有严格的要求,必须与其他电池组件相容,并且在氧化和还原气氛中都具有较好的稳定性。再加之材料价格和易加工性等要求,因此只有少数材料可供选择。这些材料包括以稀土铬铁矿基的钙钛矿氧化物陶瓷和金属合金,前者在  $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$  温度范围内工作,后者适合在较低温度下运行。

连接体必须具备相当广泛的性能,并且有些与 SOFC 的特殊结构相关<sup>[1]</sup>。主要要求如下:

- (1) 高的电子电导率和低的离子电导率;
- (2) 在燃料气和空气中的化学稳定性;
- (3) 与电池其他组元的热膨胀系数的匹配;
- (4) 高的机械强度;
- (5) 高的热导率;
- (6) 与其他电池组元间的化学稳定性。

除了与特定 SOFC 结构设计相关的要求外,还有其他要求,例如容易加工成具有良好气密性的密度、能和其他电池组元形成气密性的封接,另外材料价格也是至关重要的因素。

在上述要求中,前三条至关重要,限制了许多备选材料的应用。事实上,为了在  $800^{\circ}\text{C}$  以上工作,符合这些标准的氧化物只有掺杂的稀土亚铬酸盐,尤其  $(\text{La}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Cr}, \text{Mg})\text{O}_3$  体系化合物是主要的连接体材料。而  $(\text{Y}, \text{Ca})\text{CrO}_3$  体系化合物的有些性能也能满足要求。稀土亚铬酸盐也能满足大多数要求,但是在加工方面存在问题,并且价格高。金属连接体比氧化物陶瓷容易加工,价格低廉,但是在 SOFC 工作温度下的使用寿命有待研究。

本章将讨论连接体材料的要求,主要备选材料的特性,以及这些材料如何满足要求。首先讨论氧化物陶瓷材料,然后对几种金属连接体材料进行描述。最后讨论在连接体上涂覆特殊保护和接触材料,使其与电极相匹配。

## 7.2 陶瓷连接体(铬酸镧和铬酸钇)

### 7.2.1 电导率

能够作为连接体的材料电导率在 1000℃ 时应该高于 1S/cm。YCrO<sub>3</sub> 和 LaCrO<sub>3</sub> 的电导率都在这个量级,但还需要掺杂改性。表 7.1 和表 7.2 列出了几种可以测得的典型的电导率数据。

表 7.1 掺杂的 LaCrO<sub>3</sub> 电导率数据(空气中)

掺杂物	掺杂量 (摩尔分数)/%	1000℃时的电导率/(S/cm)	活化能/ eV(kJ/mol)	文献
无	0	1	0.19(18)	[2]
Mg	10	3	0.20(19)	[3]
Sr	10	14	0.12(12)	[4]
Ca	20	35	0.14(13)	[5]
Ca, Co	20(Ca),10(Co)	34	0.15(14)	[6]

表 7.2 Ca 掺杂 YCrO<sub>3</sub> 电导率数据(空气中)

Ca 含量 (摩尔分数)/%	1000℃时的电导率 /(S/cm)	活化能 /eV(kJ/mol)	文献
5	4.5	0.17(16)	[7]
10	7.7	0.18(17)	[7]
15	13.0	0.18(17)	[7]
20	15.5	0.18(17)	[7]

当氧化物直接处于还原气氛中时,都有失去氧形成氧空位的趋势。像 Y 和 La 的铬酸盐这类 p 型氧化物,失氧则会导致电导率降低。图 7.1 说明了这类氧化物表现出来的特性<sup>[7]</sup>。图 7.2 和图 7.3 给出了 Y 和 La 两种铬酸盐的电导率随氧活性变化的曲线<sup>[2,6]</sup>。这类铬酸盐之所以可用作连接体,是因为它们在 1000℃ 和 10<sup>-16</sup> bar 氧分压下仍保持单相结构而未出现分解。没有其他的氧化物具有这样大的电导率又能在这样的还原性条件下存在。因此,铬酸盐非常特殊,是唯一一类可用作连接体的氧化物。Ca 或 Sr 掺杂的 LaCrO<sub>3</sub> 在燃料气气氛中有足够的电导率,大于 1S/cm,优于 Mg 掺杂的 LaCrO<sub>3</sub>。

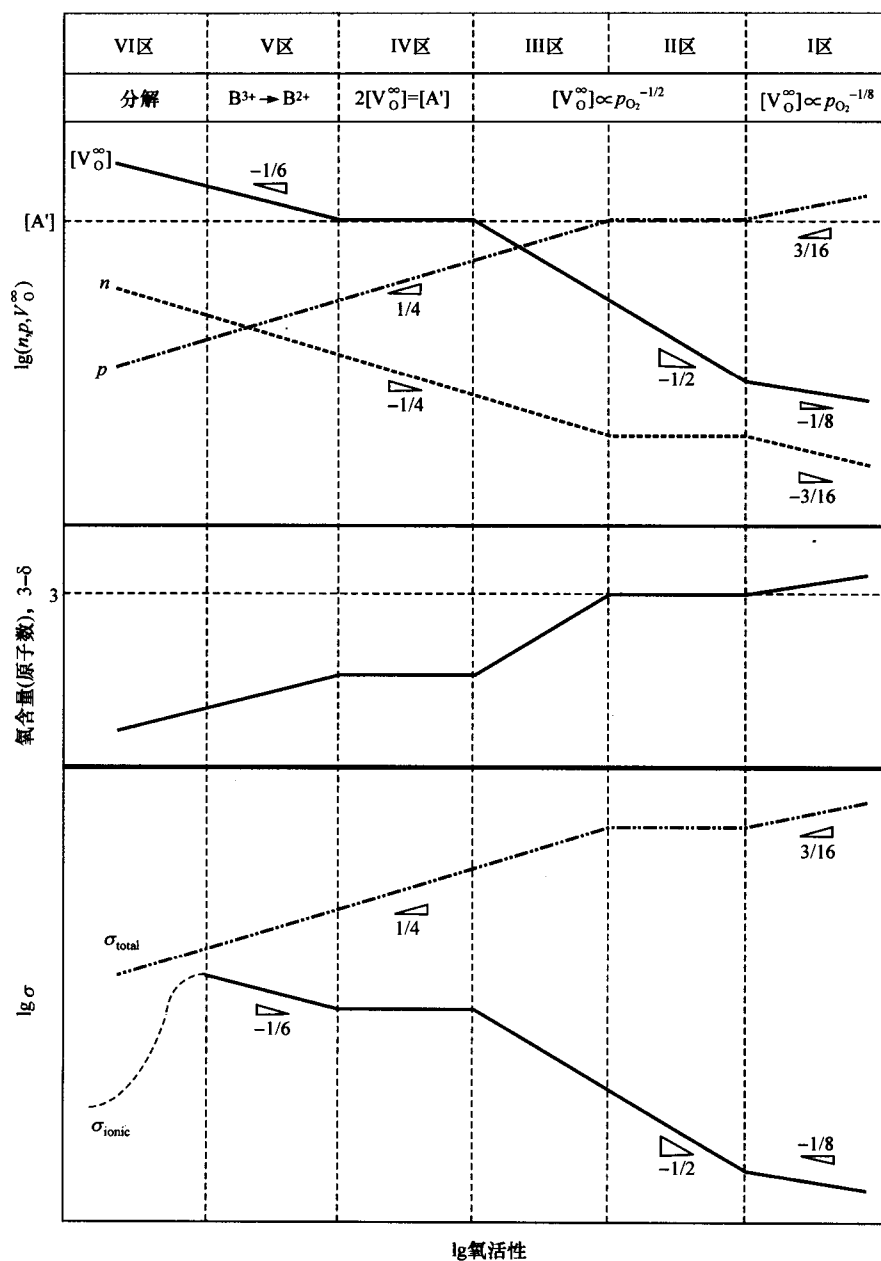


图 7.1 恒温条件下掺杂  $ABO_{3-\delta}$  的氧缺陷、氧原子数 ( $3-\delta$ ) 和电导率与氧活性的关系<sup>[8]</sup>  
B 位由过渡金属离子占据

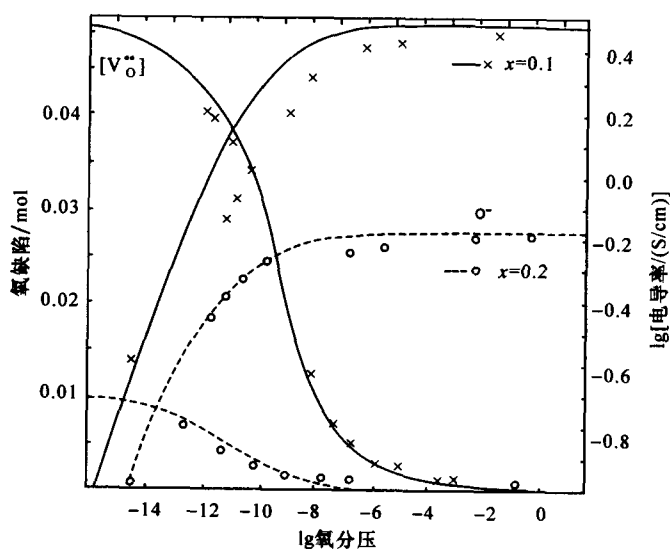


图 7.2 1200℃时  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  体系中氧缺陷和电导率与氧分压和掺杂量(摩尔分数)的关系<sup>[3]</sup>

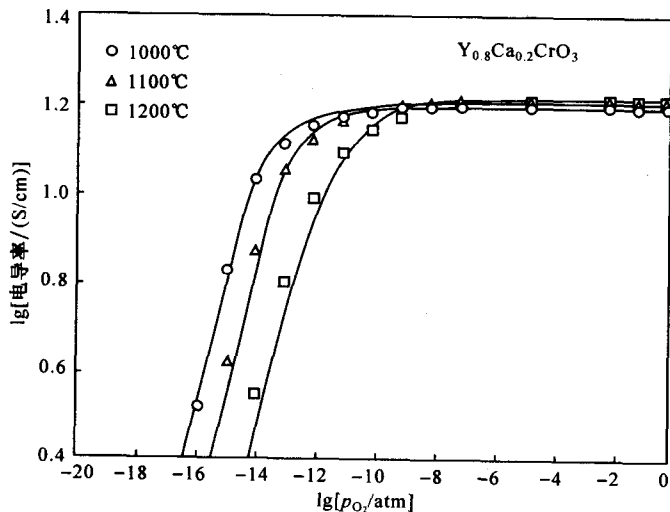


图 7.3  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$  在不同温度下电导率与氧分压的关系<sup>[7]</sup>

目前已有关于  $(\text{La}, \text{Sr}, \text{Mg})\text{CrO}_3$  中氧离子电导率的研究,特别是在还原条件下;但是 Yokokawa<sup>[9]</sup>和 Singhal<sup>[10]</sup>的研究表明,在 1000℃时不难把氧的扩散系数降低至  $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$  以下。这样即使在最强的还原性气氛中,离子迁移数也会小于

0.01。因此,通过连接体产生的氧渗透会很小。

### 7.2.2 热膨胀

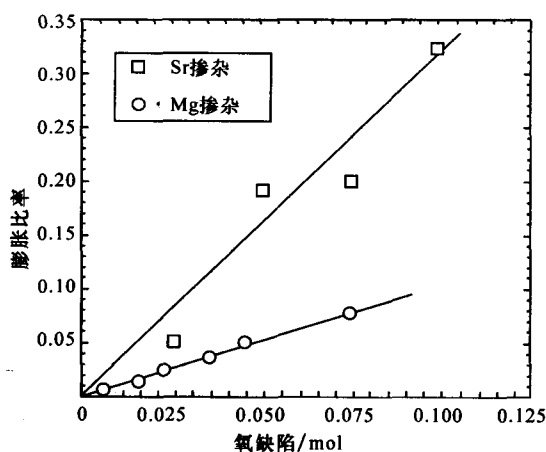
所有 SOFC 组件的热膨胀系数相匹配是很重要的。这对于致密电池组元如电解质[最常用的氧化钇稳定氧化锆(YSZ)]和连接体尤其重要。表 7.3 比较了材料的热膨胀系数(TEC),  $\text{LaCrO}_3$  和  $\text{YCrO}_3$  的 TEC 与 YSZ 的 TEC 并不匹配,但是掺入添加剂后二者的 TEC 的匹配是有可能的。因此,  $\text{LaCrO}_3$  和  $\text{YCrO}_3$  与 YSZ 之间的热膨胀相匹配问题不难解决。然而,在还原性气氛中失氧会使晶格膨胀,引起裂缝<sup>[10~18]</sup>。例如,在 1000℃时氢气中,  $\text{LaCr}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$  和  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$  分别膨胀大约 0.1%和 0.3%(图 7.4)。失氧引起的膨胀程度直接和氧空位浓度有关。研究表明,通过加入添加剂如 Al 和 Ti 元素可以使其膨胀程度最小,但在不损失其他性能(如电导率)的前提下,完全避免这种现象是很难的<sup>[16,18]</sup>。因此,在单电池和电池堆的设计中,热膨胀性是重要的考虑因素。

表 7.3  $\text{LaCrO}_3$  和  $\text{YCrO}_3$  的热膨胀系数<sup>[1~13]</sup>

掺杂物	热膨胀系数/( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )
$\text{LaCrO}_3$	9.5
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	9.5
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	10.7
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	11.1
$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{CrO}_3$	10.8
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	13.1
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	11.1
$\text{YCrO}_3$	7.8
$\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	8.9
$\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$	9.6
YSZ	9.4~11

### 7.2.3 热导率

SOFC 组件的热导率一般在  $1.5\sim 2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  之间<sup>[3]</sup>。与不锈钢的  $20\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  和铜的  $40\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  相比是很小的。因此,在 SOFC 设计中必须考虑散热问题。尤其

图 7.4 1000℃时  $\text{LaCrO}_3$  膨胀比率与氧缺陷的关系<sup>[11~17]</sup>

对功率密度更高的独石型和平板型 SOFC 来说特别重要,但在管式设计中问题不大。

#### 7.2.4 机械强度

$\text{LaCrO}_3$  体系中许多化合物的机械强度都低于 YSZ 的(表 7.4),且各不相同。这种低强度和变化性与结构缺陷有关,而与  $\text{LaCrO}_3$  本身无关;结构缺陷由化合物中存在的不均相、晶粒尺寸和/或密度决定。因此,改进工艺可以缓和这个问题。

表 7.4  $\text{LaCrO}_3$  的机械强度

(MPa)

掺杂量(摩尔分数)	温度/℃			文献
	25	1000(空气)	1000( $\text{H}_2$ )	
10%Mg	390~418			[20]
20%Mg	300			[20]
10%Sr	268	166		[20]
10%Sr	245	77		[20]
20%Sr	234			[19]
20%Sr		100	140	[21]
10%Ca	140	36		[20]
15%Ca		80	40	[13]
20%Ca	100~150	20~60	50~60	[13,22]
30%Ca	100~140	60~130	20	[13]
YSZ		200		[13]



### 7.2.5 工艺

一般来说,含铬氧化物很难烧结,主要是与 Cr—O 相的挥发有关,Cr—O 相的挥发强化了蒸发-凝聚烧结机制。这样就限制了致密化并导致晶粒长大<sup>[22,23]</sup>。对于  $\text{LaCrO}_3$ ,这个问题最初由 Groupp 和 Anderson 提出,他们发现在高于  $1700^\circ\text{C}$ ,氧分压在  $10^{-10} \sim 10^{-9}$  bar 范围内烧结可以实现致密化<sup>[24]</sup>。这种条件下限制了 Cr—O 相的挥发,最大程度弱化了蒸发-凝聚烧结机制,因此实现了致密化。他们认为通过控制烧结气氛,遵循固相烧结机制,可以实现按化学计量组成的  $\text{LaCrO}_3$  的致密化,但不幸的是,要求的条件太苛刻,不适合其他 SOFC 组件的加工,并且也不经济。

使  $\text{LaCrO}_3$  致密化的另一种备选方案是热压烧结法。几项研究表明在  $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$  范围内,石墨模具中,热压烧结可以达到理论密度的 93% 以上。然而,由于 C—O 反应引起氧活性降低,使  $\text{LaCrO}_3$  在 C/ $\text{LaCrO}_3$  接触面和晶界处分解为金属 Cr。结果,由于 Cr 二次氧化而产生裂纹。因此,从材料结构和经济方面考虑,热压工艺也不能令人满意。

研究人员通过寻找烧结助剂来解决致密化问题,烧结助剂通过抑制 Cr—O 挥发和增强液相烧结机制中的传质来促进致密化。Argonne 国家实验室的一个研究组首次成功试验了这种工艺,他们试图在独石型 SOFC 结构中实现  $\text{LaCrO}_3$  和其他 SOFC 组元的共烧<sup>[25]</sup>。他们指出,B、Sr 和 La 的氟化物类添加剂可以促使在空气中、 $1300^\circ\text{C}$  低温时的致密化。由于存在挥发以及液相与其他组元之间的相互作用,使得这一工艺难以控制,但是,总的来说,液相烧结是一种可行的方案。

自从此项工作开创以来,人们研究了许多其他的液相促进剂,并在几个系统中取得成功。例如,Koc 指出,  $(\text{La}, \text{Ca})(\text{Co}, \text{Cr})\text{O}_3$  体系中的混合物,在温度低至  $1350^\circ\text{C}$  时,仍可烧结完好,并可获得几乎接近理论密度的结构<sup>[6]</sup>。这些混合物在燃料气氛中  $1000^\circ\text{C}$  时是稳定的,因此成为可能的连接体备选材料。这些化合物的主要问题是,Ca 和 Co 有和其他电池组元反应的趋势,这样就使得它们长时间使用的稳定性受到质疑<sup>[21]</sup>。

为了减缓 Co 迁移,许多人研究了  $(\text{La}, \text{Ca})\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$  和  $(\text{La}, \text{Sr})\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$  体系<sup>[12,17,26~29]</sup>。结果发现,在  $700^\circ\text{C}$  以下制备这些化合物的粉体时,它们倾向于以多相形式存在,其中包含大量 La、Ca 或 Sr 的铬酸盐。这些铬酸盐在  $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$  范围内的不同温度下熔化,熔化后的液相可促进烧结。但是,烧结最好的是 Cr 缺位和 A 位组分过量的混合物,在 SOFC 运行的条件下,组分中 La、Ca 或 Sr 向晶界游离,引起水合反应和开裂问题。因此,这种烧结方法并不能令人完全满意;但是,在更好的方法还没有找到以前,它是一种平板式 SOFC 结构中最广泛采用的方法。既经济又能得到稳定的、按化学计量比组成的致密的  $\text{LaCrO}_3$  连接体的方法

仍在研究中。

连接体的制备有许多方法。这些方法的应用取决于 SOFC 的结构<sup>[30]</sup>。管式结构可以采用诸如电化学气相沉积法(EVD)、等离子喷涂法、激光烧蚀(ablation)和泥浆涂层/烧结等制备方法,其中 EVD 和等离子喷涂法使用广泛。但 EVD 法不经济,而用等离子喷涂法难以避免多孔结构和界面裂缝。

在 20 世纪 80 年代初期,独石型 SOFC 结构采用流延、层压和轧膜技术制备,然后烧结组合成一个完整的 SOFC 电池堆。表面上,这种工艺很有吸引力,因为这种技术成本低,功率密度高。实际上,它是一个复杂的工艺过程,因为它需要同时烧结所有的电池组元。这意味着在烧结过程中,所有 4 种电池组元的收缩和收缩率必须匹配。同时,高温过程中组元之间的相互扩散必须降到最低。最终,人们放弃了这种结构。

Allied Signal 公司<sup>[31]</sup>(以前属于 Honeywell 公司,现在属于 GE 公司)提出了一种改进的独石型结构。这种结构需要将电解质、阴极和阳极共烧,单独制备连接体,因而消除了连接体和其他电池组元之间的不兼容问题,但是在平板式电池结构中确实存在封接问题。这种设计的主要优点是连接体可以自身致密化,因此在不引起其他组元出现问题的前提下,可以通过液相烧结制备连接体。

在传统平板式结构中,连接体两面均加工有布气气道。在这种结构中,电池组件之间必须要保持良好的电连接和边缘气密性。用玻璃或黏结剂封接,其作用是在加热时确保气密和电连接。另外对于中间层密封,边缘密封时要求必须保证电绝缘和气密性。虽然人们提出了多种不同的方案来实现这两种封接,但是,到目前为止,在平板式 SOFC 中,封接仍是主要的挑战。

### 7.3 金属连接体

SOFC 工作温度由 900~1000℃降到 600~800℃,就可以采用金属材料作为连接体,这很有吸引力。与陶瓷连接体相比,金属连接体的优势明显:材料和加工费用低,易加工成更复杂的形状,具有更好的电导和热导性能,不存在由于两边气氛不同而引起连接体的变形或失效。机械加工法、压制法或者粉末冶金直接烧结法可以制备连接体。通过连接体上的平行沟槽实现气体分流,而槽中凸起部分用来和电极保持电连接。

第一个用金属连接体组装 SOFC 电池堆的报道发表于 20 世纪 90 年代初期<sup>[32,33]</sup>。采用 FeNiCr 合金的初期实验显示,运行中单电池的输出功率逐渐下降<sup>[34]</sup>,后来在电池堆测试的结果也是如此<sup>[35]</sup>。这种衰减归因于合金中释放的 Cr 导致了阴极催化剂中毒<sup>[36,37]</sup>。人们对这种现象进行了详细的研究,理解得也很透彻,在本章后面部分将对其进行描述。所有采用金属作为连接体的早期尝试都不

是很成功,因为这种材料(耐热不锈钢)中通常含有大量的 Ni,导致金属连接体和 SOFC 陶瓷组元间热膨胀系数不匹配。Cr 基合金的使用改变了这种状况。以下将对多种金属连接体材料进行讨论。

### 7.3.1 铬基合金

在对不同的铬基合金进行研究以后,Metallwerke Plansee 公司提出一种含质量分数为 5% 的 Fe 和 1% 的  $Y_2O_3$  的合金( $Cr_5Fe_1Y_2O_3$ ),就是所谓的 Ducrolloy,用来作为电解质支撑的 SOFC 电池堆的连接体<sup>[38]</sup>。在与 Siemens 公司紧密合作之后,Metallwerke Plansee 公司用这种合金装配了 1~10kW 电解质支撑的平板式电池堆<sup>[39,40]</sup>。为了与 8% (摩尔分数)氧化钇稳定氧化锆(8YSZ)电解质的热膨胀系数相匹配,成功地实现电池堆的热循环,需要对合金的组分进行优化。良好的热膨胀匹配系数如图 7.5 所示。只有在 800℃ 以上,合金热膨胀系数的增大才使得它与 YSZ 热膨胀系数出现偏离,在 1000℃ 时二者的热膨胀系数的差别为 8%。

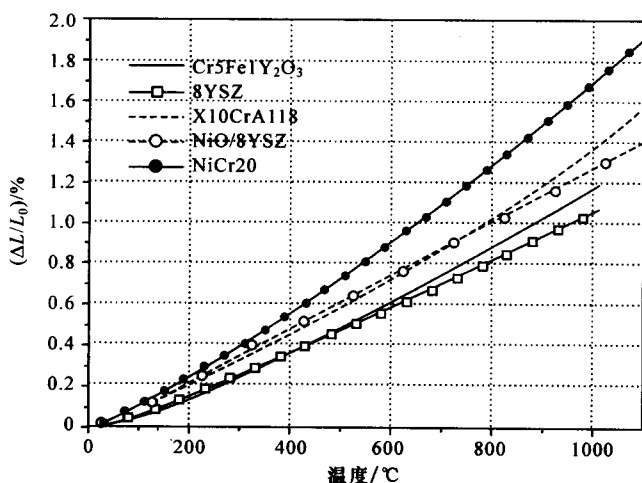


图 7.5  $Cr_5Fe_1Y_2O_3$ 、铁素体钢 X10CrAl18 和 Ni 基合金(Ni20Cr, VA 铬)热膨胀曲线比较,并与平板式 SOFC 电池堆中最常用的电解质(8YSZ)基体和阳极(NiO/YSZ)基体热膨胀系数对比

人们对  $Cr_5Fe_1Y_2O_3$  合金的腐蚀特性<sup>[41,42]</sup>和电极界面处的接触电阻<sup>[43]</sup>进行了详细研究。 $Cr_5Fe_1Y_2O_3$  是一种典型的铬基合金,即使长时间暴露在氧气或空气中,氧化铬层也是很薄的。在含碳的气氛中(甲烷、煤气),由于碳化物的生成,会形成较厚的腐蚀层<sup>[42]</sup>。

可以采用粉末冶金方法制备  $Cr_5Fe_1Y_2O_3$  薄板,首先在高能研磨 Cr、Fe、 $Y_2O_3$  薄片<sup>[44]</sup>。然后采用真空中热滚压的热成型工艺实现氢气气氛中的压制烧结。在 Siemens 电池堆中,连接体成型采用电化学机械加工<sup>[38,45]</sup>。如此复杂的加工工艺,

使得这种合金制备的连接体几乎像陶瓷连接体一样昂贵。预计从研发到批量生产,成本会下降 1 个数量级<sup>[45]</sup>,但是 Ducrolloy 合金连接体仍将是一个很贵的电池组件。

目前已经开始尝试采用 near-net-shape 烧结法来制备管式电池连接体<sup>[46]</sup>,通过避免机械加工和更有效地利用铬粉来降低成本<sup>[47]</sup>。然而,为了这个目的,必须开发一种新的材料,使用不同粒径的铬粉、添加其他合金元素以及使用不同的氧化物分散剂,用来改善烧结性、压轧性、最终密度、腐蚀性和与热喷涂保护层间的接触电阻<sup>[47,48]</sup>。这种保护层是必需的,一方面可以改善连接体和相邻电极之间的接触,另一方面可以避免电池性能的快速衰减。已发现合金的最佳组成为  $\text{Cr5Fe0.3Ti0.5CeO}_2$  和  $\text{Cr5Fe0.5CeO}_2$ ,用  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  作保护层,置于空气中 1400h 后,接触电阻约为  $30\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对采用 near-net-shape 烧结法制备的合金连接体的电池堆,进行 1000h 的实验后,电池的性能仍然稳定。

### 7.3.2 铁素体钢

与  $\text{Cr5Fe1Y}_2\text{O}_3$  相比,铁素体钢具有价格低、容易加工成型、焊接性好、热膨胀性与阳极基体匹配等优点(见图 7.5)。用铁素体钢作为连接体已经装备出几组电池堆并进行了实验<sup>[49~51]</sup>。然而,电池堆长时间运行实验后出现输出功率的大幅度衰减(通常运行 1000h 后,衰减率为  $2\% \sim 25\%$ <sup>[50,52]</sup>)和腐蚀问题,例如铁素体钢 X10CrAl18 不能满足 SOFC 系统运行 40 000h 的目标;仅工作 3000h,瘤状腐蚀物的生长就造成阴极接触层从阴极表面局部剥离(见图 7.6)。因此,迫切需要开发比商用铁素体钢有更好抗腐蚀性能的新型组分不锈钢。

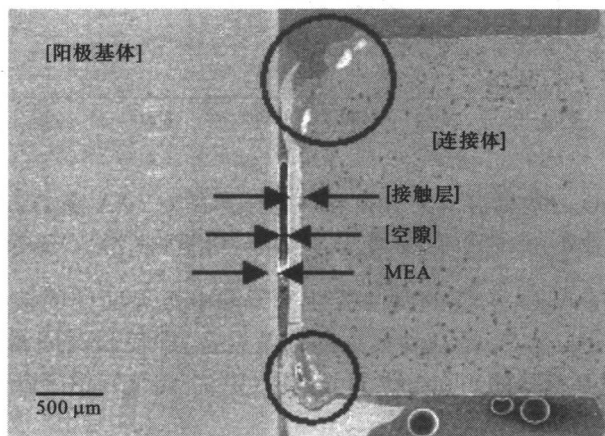


图 7.6 800℃功率密度恒定为  $0.22\text{W}/\text{cm}^2$  时,涂覆  $\text{LaCoO}_3$  的连接体,工作 3000h 后,其边缘部分的腐蚀产物(圈出部分)

Malkow 等人系统地研究了商业不锈钢与模型钢的热膨胀性和腐蚀特性<sup>[53]</sup>。铁素体钢的热膨胀系数随 Cr 含量(质量分数 $\leq 20\%$ )增大而减小,随 Al 含量增大而增大。用增加这种合金元素的方法,可以调整铁素体钢的热膨胀系数,使之与 Ni/YSZ 阳极基体相匹配,但是,不能和 YSZ 相匹配。铁素体钢的氧化性不但依赖于 Cr 含量,也与合金中微量元素有关,特别是 Al 和 Si,当一种成分达到极限值,就会生成氧化铝和氧化硅层而不是氧化铬层,这样氧化速率会下降。然而,氧化铝和氧化硅层是绝缘的,在不锈钢连接体与其他接触物或电极材料接触时,一定要避免出现这两种氧化物。在铬含量为  $12\% \sim 28\%$  (质量分数)的商用铁素体钢的对比实验研究<sup>[54]</sup>中,因为这些钢含有  $1\% \sim 2\%$  的 Al 和 Si,所以与  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  之间的接触电阻随时间快速增加。X3CrTi17 和 X2CrTiNb18 钢的接触电阻最小,置于空气中 4000h 后,接触电阻仍低于  $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在腐蚀性实验中,这两种不锈钢都形成了氧化层,氧化层由氧化铬、Fe-Mn-Cr 尖晶石及稳定元素 Ti 和 Nb 的内部氧化物组成<sup>[54]</sup>。

铁素体钢改性的研究工作进展很快,希望铁素体钢表面形成薄的尖晶石型腐蚀层,该层具有足够的电导率,和基体结合性好,同时还可以降低 Cr 挥发<sup>[55,56]</sup>。在含 Cr 质量分数为  $17\% \sim 25\%$  的合金中加入  $0.1\% \sim 2.5\%$  的多种合金元素发现:

- (1) Ni 不利于形成稳定的保护层;
- (2) Ti 会导致氧化速率提高,原因是它使得氧化铬层生长速率提高,还使内部生成 Ti 的氧化物;
- (3) Cr 含量对氧化速率没有影响,Y、La、Ce 和 Zr 则会降低氧化物生长速率,尤其是 La 有助于形成很薄的氧化层;
- (4) 即使有镧系元素存在,Mn 也会增大氧化层的生长速率,在氧化铬层表面首先形成电阻很低的 Cr-Mn 尖晶石。

在实验室规模下,上述的系统研究终于优化出不锈钢组成:含少量 Mn、La 和 Ti,不含 Al 和 Si。这种不锈钢形成的氧化层的厚度和电导率都可以满足要求<sup>[55,56]</sup>,这种氧化层与陶瓷涂层间的接触电阻很小<sup>[57]</sup>(图 7.7),还可以降低挥发 Cr 的渗透<sup>[58]</sup>。

含有  $7\% \sim 10\%$  (质量分数)钨的 FeCr18 钢中<sup>[59]</sup>,增大钨含量会使其热膨胀系数与 YSZ 电解质相接近,并且少量 Ce、La 和 Zr 的加入会降低腐蚀速率。同时,在与锰酸镧接触时,会形成 Cr-Mn/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 尖晶石双层结构。

Honegger 等<sup>[60]</sup>研究了粉末冶金法制备含有  $22\% \sim 26\%$  Cr 和少量 Mo、Ti、Nb 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的模型钢。在空气中氧化后,所有材料都形成了双层氧化层,氧化层由与合金直接接触的氧化铬和外层的 Cr-Mn 尖晶石组成。在湿氢气气氛(水的体积分数为  $20\%$ )中,腐蚀性实验结果表明,700℃时形成 Cr-Mn/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 尖晶石双层

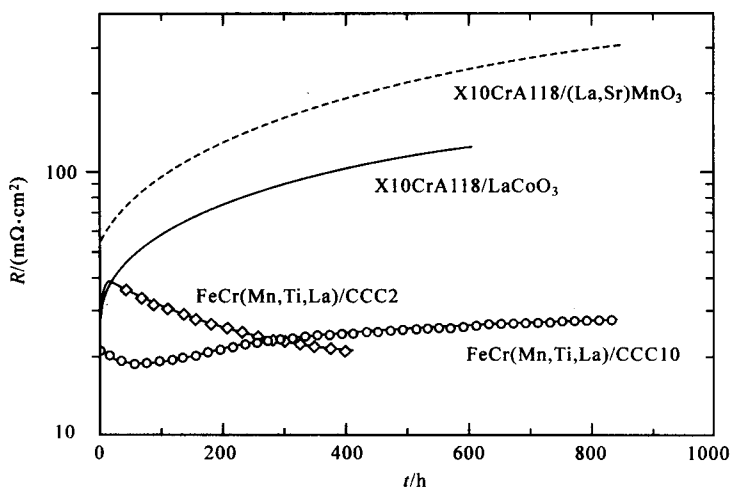


图 7.7 800℃暴露于空气中铁素体钢/钙钛矿陶瓷结合体的电阻变化

结构；而在更高温度时，形成 Fe-Cr /Cr-Mn-Fe 尖晶石体系。将不锈钢/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 黏结剂/ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 陶瓷样品置于 800℃的空气中 15 000h 后，测量接触电阻，结果接触电阻很低。对含 Mo 的模型钢 ( $\text{FeCr22Mo2TiY}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeCr26Mo2TiY}_2\text{O}_3$ ) 做同样的实验，可以从观察到的抛物线斜率上推导出 4000h 后其接触电阻是  $20\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

为了得到可以接受的功率密度，需要将金属连接体做得很薄，如表 7.5 中所列；采用薄的钢片 (0.1~1mm) 作为连接体也是可行的<sup>[61,62]</sup>。这种薄片连接体可以通过压轧、冲压、剪切和开孔等方式大批量生产<sup>[63]</sup>。铁素体钢薄片的腐蚀行为和厚板相比有很大不同，是因为选择性氧化的作用和合金元素的消耗，导致了薄片组成的改变。只要金属组件厚度达到可以用 Cr 作无限大的“蓄水池”时，在表面富集的 Cr (例如氧化铬层形式) 才不会对厚钢片的成分产生明显影响。然而，当用薄片时，铬含量受到限制，氧化铬的形成会导致薄片内部成分的变化，从而出现不同的腐蚀特性。要研究这些薄的连接体结构的可靠性，需要几千小时以上的测试。

表 7.5 电池堆研发单位和使用的连接体材料

公 司	连接体材料	连接体厚度/mm	避免由于 Cr 挥发造成 阴极中毒的方法	文献
Sanyo Electric	Inconel 600	5~6	阴极 $\text{La}_2\text{O}_3$ 添加剂	[35]
Siemens	$\text{Cr5Fe1Y}_2\text{O}_3$	约 3.5	湿法涂覆 $\text{LaCoO}_3$	[39]
Siemens	$\text{Cr5Fe1Y}_2\text{O}_3$	约 3.5	等离子喷涂 (La, Sr) $\text{CrO}_3$	[64, 65]

续表

公 司	连接体材料	连接体厚度/mm	避免由于 Cr 挥发造成 阴极中毒的方法	文献
Sulzer Hexis	$\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$		高速氧火焰喷涂 (Y,Ca) $\text{MnO}_3$	[66]
Sulzer Hexis	$\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$		高速氧火焰喷涂 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	[47]
Forschungszentrum Juelich	铁素体钢	6	$\text{LaCoO}_3$ 涂层	[49]
Ceramic Fuel Cells Ltd	铁素体钢	3	气流通道上涂敷 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 肋带上涂敷导电层	[50]

### 7.3.3 其他金属材料

Sanyo 公司和 Fuji 电力公司分别用 Ni 基合金如 Inconel600 和 Ni22Cr 作为金属连接体组装了 SOFC 电池堆<sup>[35,67]</sup>。在长达 12 000h 的实验中,虽然在界面上有  $\text{SrCrO}_3$  形成,但是用  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  涂覆的 Ni20Cr 的电阻没有明显变化,保持在  $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下<sup>[68]</sup>。然而,由于合金和其他电池组件热膨胀系数的不匹配(图 7.5),导致连接体/电极界面上产生裂缝,每次热循环后都会出现电压下降<sup>[67]</sup>。尽管如此,还要继续研究用于 SOFC 的奥氏体不锈钢和 Ni 基超级合金的性能。Linderoth 等<sup>[69]</sup>研究了 Fe-Cr-Ni 钢(Haynes230、Inconel601)、Ni-Cr 钢(Inconel 657)、Fe-Cr-Al 钢(APM-Kanthal)和 Plansee Ducrolloy 的氧化电阻和腐蚀产物。在 Ni 基合金中,Haynes230 表现出最好的抗氧化性,由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和尖晶石组成的氧化层比单纯的氧化铬层具有更好的电导率。

England 和 Virkar<sup>[70,71]</sup>研究了 Ni 基超级合金薄片(Inconel625、Inconel718、Hastelloy X、Haynes230)作为连接体材料的可能性。他们观察到 Haynes230 在空气中氧化最慢,表面形成的 Cr-Mn 尖晶石会导致薄片内部 Mn 完全耗尽。Hastelloy X 在开始阶段也形成了尖晶石层,两种合金形成的氧化层具有最低的电阻。在湿  $\text{H}_2$  气氛中,Haynes230 的氧化电阻仍然最小,但是氧化层的生长比在空气中要快<sup>[71]</sup>,氧化层中主要的物相是氧化铬,因此氧化层的电阻比在空气中氧化的电阻高 1~2 个数量级。

连接 SOFC 单电池的另一种设想是使用 Ag 线与 FeCrAlY 钢结合<sup>[62]</sup>。采用 FeCrAlY 钢制作的薄片,表面很快形成一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,阻止钢中 Cr 的挥发。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的电阻高,在电池堆中,将钢片做成多孔状,孔中用银线连接一个电池的阳极和另一个电池的阴极,这种结构的接触电阻很低,非常有吸引力<sup>[62,72,73]</sup>。然而,工作温度大于  $700^\circ\text{C}$  时<sup>[62]</sup>和热循环中<sup>[72]</sup>需要考虑 Ag 蒸发的问题。

## 7.4 金属连接体保护层和接触材料

金属连接体有两个主要缺点。第一个缺点是 Cr 挥发。在含有水蒸气的气氛中,主要的挥发物是铬酸  $\text{H}_2\text{Cr}^{(\text{VI})}\text{O}_4$  [37,74],它随着氧化性气体一起通过阴极迁移到阴极和电解质界面,与氧分子竞争电化学活性空位并用  $\text{Cr}^{(\text{III})}$  阻挡空位 [74]。结果导致阴极极化增大 [75,76]。在电化学活性空位开始阻塞后,正在进行的迁移和 Cr 的减少导致阴极钙钛矿材料的分解和尖晶石的生成 [76,77]。为了克服这些问题,需要减少阴极层中 Cr 的迁移,或者在阴极中采用像  $\text{La}_2\text{O}_3$  类“铬捕获”材料 [35],或者在连接体上用亚铬酸镧 [64,65]、亚锰酸镧 [47]、亚锰酸钪 [66] 作为保护层(表 7.5)。热喷涂亚锰酸盐涂层的连接体已经具有持续 12 000h 的稳定性,每千小时电池电压衰减率小于 1% [78]。

Matsuzaki 和 Yasuda 报道,与  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  或  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  相比, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  阴极能更好地防止 Cr 中毒 [79],尤其是采用氧化铈基固体电解质时,在  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3/\text{CeO}_2$  界面上(10h 后)没有出现 Cr 的富集。可能的解释是,氧和  $\text{H}_2\text{Cr}^{(\text{VI})}\text{O}_4$  还原时,产生的阴极过电势不同。同时,对于亚锰酸盐,氢氧化铬还原是优先的反应,在有铁酸盐时,氧还原反应需要的活化能更小。他们的实验持续时间很短。他们使用阴极改性来防止铬中毒,这样就不需要保护层。在电池堆装配以前,可以通过挥发实验来估计 Cr 从不锈钢或其他合金中的挥发程度以及保护层的有效性 [74,80]。这样的研究对于开发新的连接体材料和理解单电池和电池堆的衰减速率都是很有用的。

金属连接体的第二个缺点是生成的氧化层导致了严重的欧姆损耗。金属连接体与相邻陶瓷电池组元之间的相互作用,以及这些材料彼此结合后电阻与时间的关系是很重要的。如果不用  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CrO}_3$  作保护层来阻止 Cr 挥发,与  $\text{Cr}_5\text{FeIY}_2\text{O}_3$  接触最好的阴极材料是  $\text{LaCoO}_3$  [64]。虽然钴酸盐的热膨胀系数 [64,81] 比其他 SOFC 材料 [82] 要高,但是  $\text{LaCoO}_3$  和铁素体钢一起使用也是可行的 [49]。除了较低的接触电阻(图 7.7), $\text{LaCoO}_3$  也与挥发出的 Cr 形成  $\text{La}(\text{Co}, \text{Cr})\text{O}_3$  钙钛矿,从而抑制了 Cr 挥发。

在电池堆装配中使用接触材料是为了实现连接体和电极之间更好的电接触,同时对组件空间容量做补偿。这些接触层对电化学反应没有直接作用,但是它们在燃料电池的整个区域内提供均匀接触,降低电池堆内部的欧姆损耗。最高的装配温度与所用的连接体材料有关。对于只用陶瓷组元的 SOFC [83,84],电池和  $\text{LaCrO}_3$  连接体之间通过 1300℃ 烧结实现,这样就获得了全固态的刚性结合,具有优良的电接触,不再需要其他接触材料。在使用  $\text{Cr}_5\text{FeIY}_2\text{O}_3$  连接体的情况下,由于合金具有很高的熔点(1700℃) [38],电池堆装配中可以采用烧结法而不用其他接



触材料来实现良好的接触。然而,用铁素体钢连接体时,因为腐蚀严重,电池堆的装配温度不能超过  $900\sim 950^{\circ}\text{C}$ ,这样,为了保证良好的电接触,需要使用接触材料。

接触材料不同于电极材料,对它们没有电化学要求,因此可以基于材料电导率和热膨胀系数进行选择。钴酸钨的电导率高达  $1700\text{S}/\text{cm}$ <sup>[81]</sup>。但是,这些钴酸盐的热膨胀系数和其他电池组元很不匹配。因此,对这些陶瓷接触材料,需要在可接受的电导率和可承受的热膨胀不匹配之间进行折中。

接触材料和电极或连接体之间不应该发生化学反应,但是多数情况下化学反应是不可避免的,因为在连接体上就有接触材料与氧化铬层的反应。在所有使用碱土亚铬酸盐接触材料的情况下,观察到生成了铬酸盐<sup>[57,64,68,85,86]</sup>,导致钙钛矿材料的进一步分解。引起接触电阻变化(图 7.7),不仅因为连接体表面形成氧化层,而且受到氧化层和接触材料中挥发 Cr 之间反应的驱动,以及碱土铬酸盐的形成,和由于这些铬酸盐挥发在接触材料/连接体界面形成稳定过渡层所推动。在化学组成接近于 X18CrN28 的抗氧化 Fe 基合金上使用不同的阴极材料:① Pt; ②  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ; ③  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3 + \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{SMg}_{0.17}\text{O}_3$ 。Hou 等<sup>[87]</sup>证实了后面这个过程。他们发现,虽然钴酸盐比亚锰酸盐/镓酸盐的混合物有更好的电导性,但是钴酸盐样品面电阻增长率高于其他两种材料混合物。对于接触材料,很显然,不但要求开始的接触电阻低,而且要求接触电阻随时间稳定(或者甚至是一个降低的电阻,如图 7.7 所示)。

通常在阳极侧,连接体的腐蚀不是问题,因为使用 Ni 毡,与连接体之间有良好的电接触。然而,在电池堆长期运行中(图 7.8),Ni 丝也会被腐蚀,因为金属通过界面内部扩散,Fe 和 Cr 扩散进入 Ni 丝中,Ni 扩散进入连接体<sup>[57]</sup>。通过在连接体

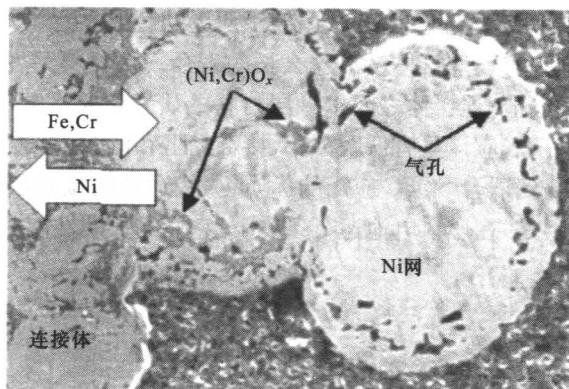


图 7.8 与 X10CrAl18 接触的 Ni 网中受损的 Ni 丝断面<sup>[89]</sup>

电池堆在  $800^{\circ}\text{C}$  运行 3700h;在电池堆启动过程中,由于 Ni 网的部分氧化和随后燃料气中氧化层还原,沿 Ni 丝外层部分生成了气孔

上涂覆 Ni 保护层,可以最大程度降低这种接触恶化<sup>[88]</sup>。虽然内部扩散是不可避免的,但是,此时扩散区域和环境气体没有直接接触, Ni-Cr 氧化物的生成不会引起内部氧化,如图 7.8 所示。

## 7.5 小 结

连接体材料在单电池的电连接和隔离反应物方面非常重要。对其性能有严格要求,包括与电极的相容性、抗腐蚀的化学稳定性,以及良好的导电性。目前广泛应用的两种材料是亚铬酸盐陶瓷和铬基金属合金。

在开发一种完全令人满意的陶瓷连接体之前,需要注意表 7.6 中所列的一系列问题。然而,与降低制备成本和材料价格这两个主要问题相比,其他问题都是次要的。在满足连接结构和要求的连接体数量的前提下,实现材料成本的下降。而加工成本的降低只要和先进工艺及自动化相适应就可以了<sup>[1,31,32,63]</sup>。

表 7.6 陶瓷连接体中现存问题

最重要的	次重要的
(1) 制备和加工成本	(1) 与 YSZ 热膨胀性能匹配
(2) 材料成本	(2) 与 YSZ 和封接玻璃或胶黏剂的化学相容性
	(3) 由于氧损失引起的膨胀
	(4) 在还原气氛中的力学强度和耐久性
	(5) 在还原气氛中的电导率

实验已经证明亚铬酸镧寿命很长,西门子西屋的管式电池,900~1000℃时,寿命长达 69 000h。但是,金属连接体没有这么长的寿命。从材料开发角度上讲,金属连接体组分的改进和电池/连接体之间接触层材料的研发仍是主要问题。尤其是电池堆中的金属/陶瓷界面,应该具有低腐蚀、低接触电阻和低 Cr 渗透等特点。最近的研究结果表明,可以找到适合 SOFC 应用的优质钢,最适合的接触层材料是含 Co 但不含碱土的钙钛矿;但是,在燃料电池运行条件下,它们的长期性能还有待证实。

## 参 考 文 献

- [1] N. Q. Minh and T. Takahashi, in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [2] D. P. Karim and A.T. Aldred, *Phys. Rev. B*, **20** (1979) 2255.
- [3] B. F. Flandermeyer, M. M. Nasrallah, D. M. Sparlin and H. U. Anderson, *High Temp. Sci.*, **20** (1985) 259.

- [4] W. J. Weber, C. W. Griffin and J. L. Bates, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **70** (1987) 265.
- [5] I. Yasuda and T. Hikita, in *Solid Oxide Fuel Cells II*, eds. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1991, p. 632.
- [6] R. Koc and H. U. Anderson, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 5477.
- [7] G. F. Carini II, H. U. Anderson, D. M. Sparlin and M. M. Nasrallah, *Solid State Ionics*, **49** (1991) 233.
- [8] H. U. Anderson, C. C. Chen, L-W. Tai and M. M. Nasrallah, in *Proc. 2nd Int. Symp. Ionic and Mixed Conducting Oxides*, eds. T. A. Ramanarayanan, H. L. Tuller and W. L. Worrell, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV94-12, 1994, p. 376.
- [9] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, B. A. van Hassel, T. Kawada and M. Dokiya, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, eds. S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993, p. 364.
- [10] S. C. Singhal, Interconnection Material Development for Solid Oxide Fuel Cells, DOE contract DE-AC21-84MC21184, Final Report (1985).
- [11] S. Srilomsak, D. P. Schilling and H. U. Anderson, in *Solid Oxide Fuel Cells I*, ed. S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV89-11, 1989, p. 129.
- [12] M. M. Nasrallah, J. D. Carter, H. U. Anderson and R. Koc, in *Solid Oxide Fuel Cells II*, eds. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1991, p. 637.
- [13] M. Dokiya, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, B. A. van Hassel and C. S. Montross, in *High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors, Roskilde, Denmark*, eds. F. W. Poulsen, J. J. Bertzen, T. Jacobson, E. Skou and M. J. L. Østergård, Risø Natl. Lab., Denmark, 1993, p. 33.
- [14] A. Zuev, L. Singheiser and K. Hilpert, *Solid State Ionics*, **147** (2002) 1.
- [15] F. Boroomand, E. Wessel, H. Bausinger and K. Hilpert, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 251.
- [16] M. Mori and Y. Hiei, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 2573.
- [17] S. P. Simner, J. S. Hardy and J. W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A351.
- [18] G. Pudmich, B. A. Boukamp, M. Gonzalez-Cuenca, W. Jungen, W. Zipprich and F. Tietz, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 433.
- [19] N. M. Sammes and R. Ratnaraj, in *High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors, Roskilde, Denmark*, eds. F. W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobson, E. Skou and M. J. L. Østergård, Risø Natl. Lab., Denmark, 1993, p. 403.
- [20] M. Mori, H. Itoh, N. Mori and T. Abe, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, eds. S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 93-4, 1993, pp. 325-335.
- [21] C. Milliken, S. Elangovan and A. Khandkar, in *Solid Oxide Fuel Cells III*,

- eds. S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993, p. 335.
- [22] S. W. Paulik, S. Baskaran and T. R. Armstrong, *J. Mater. Sci.*, **33** (1998) 2397.
- [23] D-H. Peck, M. Miller and K. Hilpert, *Solid State Ionics*, **143** (2001) 391.
- [24] L. Groupp and H. U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (1976) 449.
- [25] B. K. Flandermeyer, R. B. Poeppel, J. T. Dusek and H. U. Anderson, US Patent 4749632, 1988.
- [26] J. D. Carter, V. Sprenkle, M. M. Nasrallah and H. U. Anderson, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, eds. S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993, p. 344.
- [27] L. A. Chick, T. R. Armstrong, D. E. McCready, G. W. Coffey, G. D. Maupin and J. L. Bates, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, eds. S. C. Singhal, H. Iwahara, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993, p. 374.
- [28] M. Mori, Y. Hiei and N. M. Sammes, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 743.
- [29] L. A. Chick, J. Liu, J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, D. E. McCready, G. D. Maupin, G. W. Coffey and C. A. Coyle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 2109.
- [30] S. C. Singhal, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 305.
- [31] N. Q. Minh, *J. Am. Cer. Soc.*, **76** (1993) 563.
- [32] H. Tsuneizumi, E. Matsuda, T. Kadowaki, T. Shiomitsu, H. Nakagawa, Y. Watanabe and T. Yokosuka, in *Proceedings 1st International Fuel Cell Conference*, NEDO/MITI, Makuhari, Japan, 1992, p. 293.
- [33] Y. Akiyama, T. Yasuo and N. Ishida, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, eds. S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993, p. 724.
- [34] J. Jung, Th. Martens, H. Runge and M. Turwitt, in *Solid Oxide Fuel Cells II*, eds. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1991, p. 144.
- [35] Y. Miyake, T. Yasuo, Y. Akiyama, S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura and T. Saitoh, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, p. 100.
- [36] Y. Akiyama, S. Taniguchi, T. Yasuo, M. Kadowaki and T. Saitoh, *J. Power Sources*, **50** (1994) 361.
- [37] D. Das, M. Miller, H. Nickel and K. Hilpert, in *Proceedings of the 1st European SOFC Forum*, ed. U. Bossel, Switzerland, 1994, p. 703.
- [38] W. Köck, H.-P. Martinz, H. Greiner and M. Janousek, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, p. 841.
- [39] L. Blum, W. Drenckhahn, H. Greiner and E. Ivers-Tiffée, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, p. 163.

- [40] H. J. Beie, L. Blum, W. Drenckhahn, H. Greiner, B. Rudolf and H. Schichl, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 51.
- [41] W. Quadackers, H. Greiner and W. Köck, in *Proceedings of the 1st European SOFC Forum*, ed. U. Bossel, Oberrohrdorf, Switzerland, 1994, p. 525.
- [42] H. Greiner, Th. Grögler, W. Köck and R. F. Singer, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, p. 879.
- [43] W. Thierfelder, H. Greiner and W. Köck, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 1306.
- [44] R. Eck, H.-P. Martinz and T. Sasaki, *Mater. Sci. Eng. A*, **120** (1989) 307.
- [45] M. Janousek, W. Köck, M. Baumgärtner and H. Greiner, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 1225.
- [46] W. Glatz, M. Janousek, E. Batawi and K. Honegger, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. McEvoy, Oberrohrdorf, Switzerland, 2000, p. 855.
- [47] E. Batawi, W. Glatz, W. Kraussler, M. Janousek, B. Doggwiler and R. Diethelm, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 731.
- [48] W. Glatz, E. Batawi, M. Janousek, W. Kraussler, R. Zach and G. Zobl, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 783.
- [49] H. P. Buchkremer, U. Diekmann, L. G. J. de Haart, H. Kabs, U. Stimming and D. Stöver, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 160.
- [50] S. P. S. Badwal, R. Bolden and K. Föger, in *Proceedings of the 3rd European SOFC Forum*, ed. P. Stevens, Oberrohrdorf, Switzerland, 1998, p. 105.
- [51] S. Taniguchi, M. Kadowaki, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake and K. Nishio, *Denki Kagaku*, **65** (1997) 574.
- [52] H. P. Buchkremer, U. Diekmann, L. G. J. de Haart, H. Kabs, D. Stöver and I. C. Vinke, in *Proceedings of the 3rd European SOFC Forum*, ed. P. Stevens, Oberrohrdorf, Switzerland, 1998, p. 143.
- [53] Th. Malkow, U. v. d. Crone, A. M. Laptev, T. Koppitz, U. Breuer and W. J. Quadackers, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 1245.
- [54] D. Dulieu, J. Cotton, H. Greiner, K. Honegger, A. Scholten, M. Christie

- and T. Seguelong, in *Proceedings of the 3rd European SOFC Forum*, ed. P. Stevens, Oberrohrdorf, Switzerland, 1998, p. 447.
- [55] W. J. Quadakkers, T. Malkow, J. Pirón-Abellán, U. Flesch, V. Shemet and L. Singheiser, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. McEvoy, Oberrohrdorf, Switzerland, 2000, p. 827.
- [56] J. Pirón-Abellán, V. Shemet, F. Tietz, L. Singheiser, W.J. Quadakkers and A. Gil, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 811.
- [57] O. Teller, W. A. Meulenber, F. Tietz, E. Wessel and W. J. Quadakkers, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 895.
- [58] Ch. Gindorf, K. Hilpert and L. Singheiser, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 793.
- [59] M. Ueda and H. Taimatsu, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. McEvoy, Oberrohrdorf, Switzerland, 2000, p. 837.
- [60] K. Honegger, A. Plas, R. Diethelm and W. Glatz, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa, S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 803.
- [61] N. Q. Minh, R. Doshi, J. Guan, S. Huss, G. Lear, K. Montgomery and E. Ong, in *2000 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, 2000, p. 593.
- [62] W. A. Meulenber, O. Teller, U. Flesch, H. P. Buchkremer and D. Stöver, *J. Mater. Sci.*, **36** (2001) 3189.
- [63] J. P. Allen, in *2000 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, 2000, p. 55.
- [64] H. Schmidt, B. Brückner and K. Fischer, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, p. 869.
- [65] R. Ruckdäschel, R. Henne, G. Schiller and H. Greiner, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 1273.
- [66] A. Plas, E. Batawi, W. Straub, K. Honegger and R. Diethelm, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. McEvoy, Oberrohrdorf, Switzerland, 2000, p. 889.
- [67] T. Iwata, N. Kadokawa and S. Takenoiri, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, p. 110.
- [68] T. Shiomitsu, T. Kadowaki, T. Ogawa and T. Maruyama, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1,

- 1995, p. 850.
- [69] S. Linderoth, P. V. Hendriksen and M. Mogensen, N. Langvad, *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 5077.
- [70] D. M. England and A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 3196.
- [71] D. M. England and A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A330.
- [72] K. Föger, R. Donelson and R. Ratnaraj, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 95.
- [73] K. Ahmed, J. Love, R. Ratnaraj, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa, S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 904.
- [74] D. H. Peck, M. Miller, H. Nickel, D. Das and K. Hilpert, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, p. 858.
- [75] Y. Matsuzaki, M. Hishinuma and I. Yasuda, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 981.
- [76] S. P. S. Badwal, R. Deller, K. Föger and Y. Ramprakash, J. P. Zhang, *Solid State Ionics*, **99** (1997) 297.
- [77] S. P. Jiang, J. P. Zhang, L. Apateanu and K. Föger, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 4013.
- [78] R. Diethelm, M. Schmidt, K. Honegger and E. Batawi, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 60.
- [79] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A126.
- [80] Ch. Gindorf, L. Singheiser and K. Hilpert, *Steel Research*, **72** (2001) 528.
- [81] A. Petric, P. Huang and F. Tietz, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 719.
- [82] F. Tietz, *Ionics*, **5** (1999) 129.
- [83] D. Stolten, R. Späh and R. Schamm, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 88.
- [84] Y. Sakaki, Y. Esaki, M. Hattori, H. Miyamoto, T. Satake, F. Nanjo, T. Matsudaira and K. Takenubo, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 61.
- [85] W. J. Quadackers, H. Greiner, M. Hänsel, A. Pattanaik, A. S. Khanna and W. Malléner, *Solid State Ionics*, **91** (1996) 55.
- [86] Y. Larring and T. Norby, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 3251.
- [87] P. Y. Hou, K. Huang and W. T. Bakker, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal, M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 737.
- [88] Y. Yamazaki, T. Namikawa, T. Ide, H. Kabumoto, N. Oishi, T. Motoki and T. Yamazaki, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal,

- H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 1291.
- [89] D. Stöver, U. Diekmann, U. Flesch, H. Kabs, W. J. Quadakkers, F. Tietz and I. C. Vinke, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 812.



## 第 8 章 电池及电池堆设计

Kevin Kendall, Nguyen Q. Minh 和 Subhash C. Singhal

### 8.1 引言

20 世纪 30 年代, 冲压套管式和圆盘式 SOFC 电池堆出现以来, 很多独创性的 SOFC 设计形式纷纷问世。20 世纪 60 年代以后, 研发的焦点集中在管式和平板式上, 而其他的几何形式不再流行。本章主要阐述平板式和管式两种结构的 SOFC, 重点是制备方法和性能特征。每种设计都有许多独特的地方。比如, 平板式 SOFC 可以是中心配送燃料的圆盘式或者是从边缘配送燃料的方板式。管式 SOFC 直径可以达到 15mm 以上, 也可以小到不足 5mm。为了便于表面印刷制备电极层, 管子采用平头连接。而其他设计结构, 如波纹状的独石型设计已不再流行<sup>[1]</sup>, 这里就不再赘述。

通常情况下, 单电池的输出电压不到 1V。为了获得高的电压和功率, 需要将多个单电池组装成电池堆。可以采用多种方式的连接体来实现连接, 为了同时实现其他方面的功能, 例如空气和燃料气体通道及密封, 通常将连接体材料加工成复杂的形状。本章描述了近年来几家制造单位已经试验过的多种形式的电池堆, 并分析了其优缺点, 前面部分描述平板式 SOFC 电池堆, 后面部分介绍管式和微管式结构的 SOFC 电池堆。

### 8.2 平板式 SOFC

平板式 SOFC 中, 电池组件以平板型结构串联在一起<sup>[2,3]</sup>。图 8.1 给出了一个典型的平板式 SOFC 结构的实例。20 世纪 80 年代早期以来随着陶瓷技术的发展, 特别是微细粉合成, 材料合成工程化, 组成/性能/微观结构关系的改进以及复杂结构制备和工艺上的改善, 所有这一切都引起了人们对平板式 SOFC 电池堆越来越多的关注。平板式 SOFC 电池堆的制备、性能和运行的实验已取得了明显进展。

平板式 SOFC 与其他结构的电池一样, 必须满足电性能和电化学性能的要求, 同时为满足特定发电应用的运行需要, 对热管理和机械/结构完整性也有一定的要求<sup>[3]</sup>。这些要求取决于选定的结构和应用, 下面我们定性地讨论平板式 SOFC 的主要设计要求。

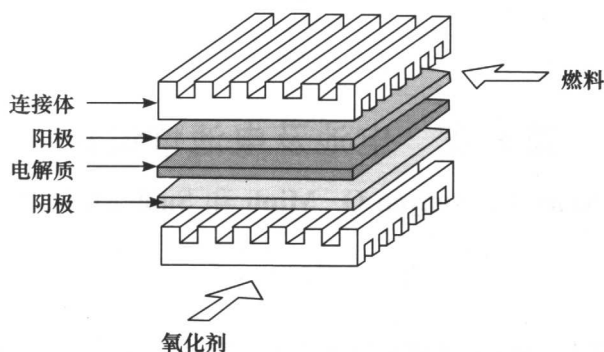


图 8.1 平板式 SOFC 结构

(1) 电性能: 电池堆必须使电阻损耗最小。因此, 各组件中电流通道(尤其是电导率低的组元)要尽可能短。组件间要有良好的电接触以及足够的接触面积。集流器的设计要便于电池堆中电流的分布和流通。

(2) 电化学性能: 电池堆必须能提供最大的开路电压, 产生的极化损失最小。因此, 要避免任何明显的漏气或者串气以及短路。燃料气和氧化气不仅要均匀分布到电池堆中的每一个电池上, 而且要均匀分布在每个电池的表面。为了减少质量传输限制, 气体要能够迅速到达反应区。

(3) 热管理: 必须考虑电池堆的冷却方式, 确保电池运行中电池堆内部温度的均匀分布。设计必须能够承受电池堆可能出现最大的温度梯度。

(4) 机械/结构完整性: 任何平板式 SOFC 电池堆的设计必须满足装配和操作所需要的机械强度。因为, 电池堆需要经受的各种操作条件(如: 正常操作的温度梯度, 偏离设计的温度梯度, 突然的功率改变和冷启动等热冲击, 以及在安装、运输和负载波动中可能出现的机械载荷), 为了防止组件的破裂、分层或者剥离, 必须使机械应力和热应力最小。

表 8.1 总结了平板式 SOFC 的设计要求。

表 8.1 设计要求

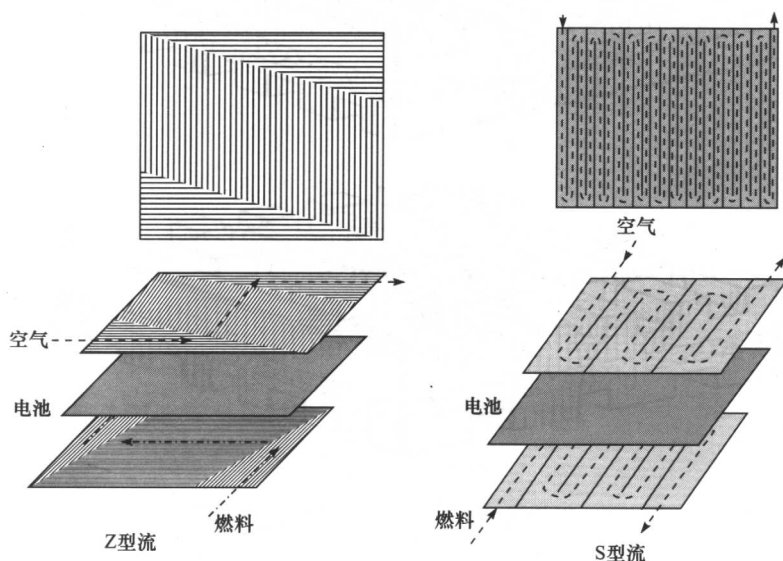
	性能要求	设计目标
电性能	最小的电阻损耗	较短的电流路径
		良好的电接触和足够的接触面积
		能确保电流分布均匀、路径短的集流器
电化学性能	最大开路电压	不明显的漏气或者串气(无封接或封接量最小)

续表

	性能要求	设计目标
热管理	较低的极化损耗	无短路
		电池间和单电池表面均匀的气流分布
		气体容易到达反应区
	冷却和均匀的温度分布	简单有效的冷却方法
	电池堆内可能出现的最大的温度梯度	合适的气道结构
		能承受热应力的结构
机械/结构完整性	装配和操作的机械强度	最小的机械应力

平板式 SOFC 设计最重要的特点在于气道结构和气体歧管装置的几种排列方式。

(1) 气道结构: 平板式 SOFC 电池堆中, 燃料气流和氧化气流可以设计为交叉式、共流式或者反流式。气流结构的选择取决于电池堆结构对电池堆内温度和电流分布的影响。在不同的气道结构中, 可以实现多种的气流形式, 包括 Z 型、S 型、放射型、螺旋型(图 8.2)。平板式 SOFC 电池堆中, 气道可以提高电池堆中气流分布的均匀性和促进单电池中的传质和传热。此外, 气道设计要保证每一片单电池有足够的压差, 以提高电池堆内单电池间气流的均匀性。因此, 在平板式 SOFC 电池堆设计时, 确定燃料气和氧化气的气道是一个很重要的方面。对于一个特定设计, 为了改进/优化电池堆, 可以采用不同的气槽形状和排列方式。图 8.3 列出了平板式 SOFC 电池堆中使用的两个气槽设计的实例<sup>[3]</sup>。



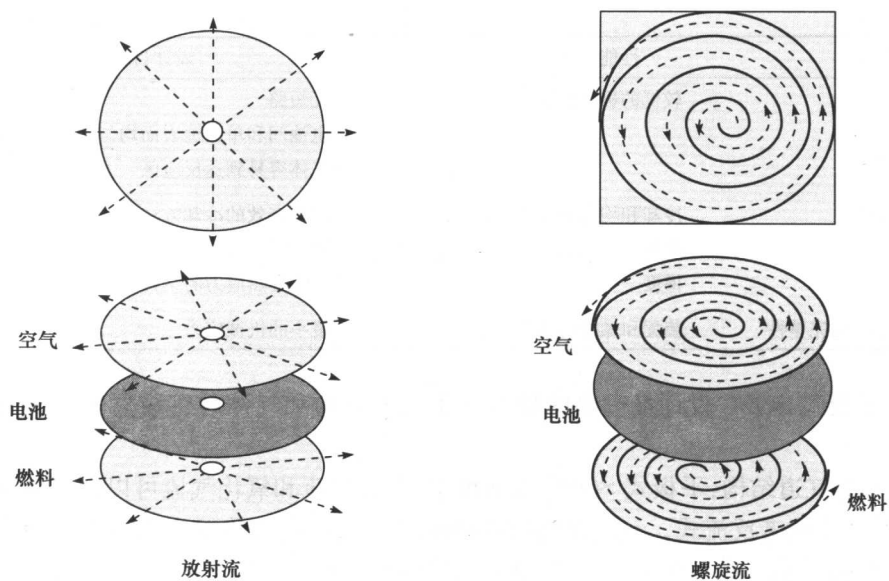


图 8.2 平板式 SOFC 中气流形式

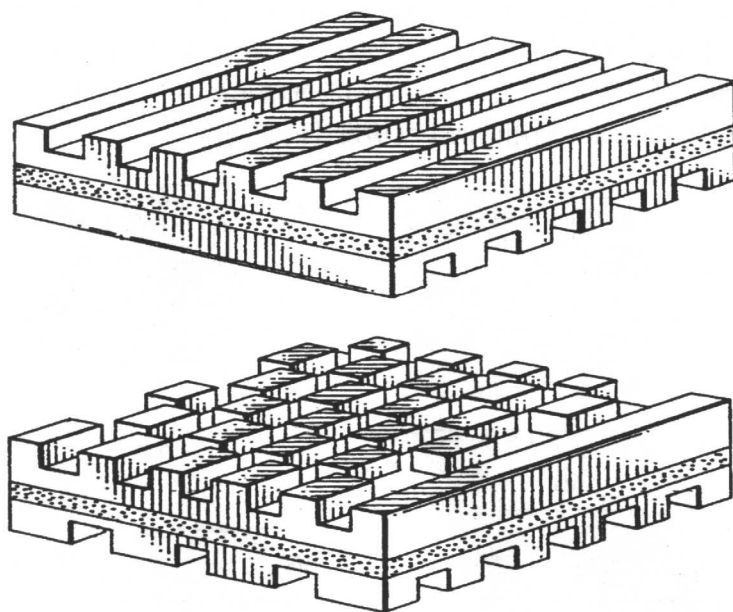


图 8.3 平板式 SOFC 电池堆中流场设计的实例

尽管某些平板式结构中,在电极上设计了气道,但是,通常将气槽设计成连接体的一部分。由于气道还作为连接体和电极之间的电连接,所以在设计中一定要考虑接触面积(气道和电极之间),使接触电阻降到最低。

(2) 气体歧管装置:任何结构的电池堆都必须包含气体歧管装置,以确保从供气端到每一片电池的正常供气以及未反应气体及生成物的排出。这种装置可以分为外部式和一体式两种形式。外部歧管装置独立于电池堆中的单电池和连接体。图 8.4 是交叉式平板型 SOFC 外部歧管装置的一种结构<sup>[4]</sup>。而一体式歧管装置是单电池或连接体的一部分。图 8.5 给出了一体式歧管装置的几种结构<sup>[5~7]</sup>。这些结构中,气体歧管装置通常需要密封,以防止漏气或串气。为防止单电池之间短路,歧管装置的密封应该是绝缘的。从原理上讲,歧管装置设计应具有较低的气压降(相对于单电池气压降而言),以确保电池堆内均匀的气流分布。

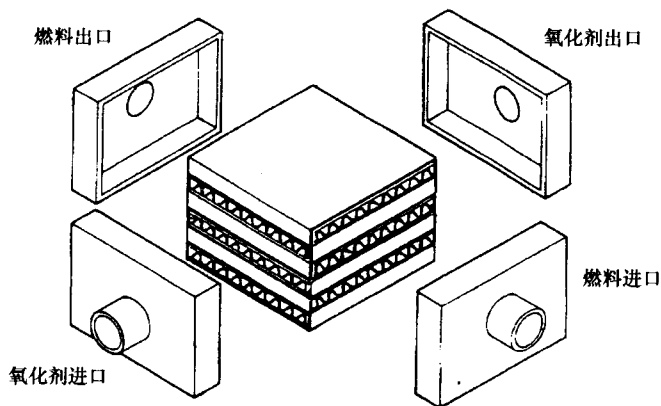


图 8.4 外部歧管装置的实例

平板式 SOFC 电池堆中单电池与其他结构的电池采用的材料相同。正如本书所讨论的那样,最常用的电池材料是用氧化钇稳定氧化锆(YSZ)作电解质,锰镧酸镧(LSM)作阴极和镍/氧化锆金属陶瓷(Ni/YSZ)作阳极。平板式 SOFC 分成两大类:自支撑结构和外支撑结构。在自支撑结构中,电池组元之一(通常是最厚的一层)作为电池结构的支撑体。因此,单电池可以设计成电解质支撑、阳极支撑或阴极支撑。在外支撑结构中,薄层构成的单电池制备在连接体或多孔基板上。图 8.6 列举了平板式 SOFC 设计的各种结构。图 8.7 给出了在多孔金属基板上制备的单电池的显微图片,作为外支撑电池结构的实例<sup>[8]</sup>。表 8.2 概述了各种结构的主要特点。

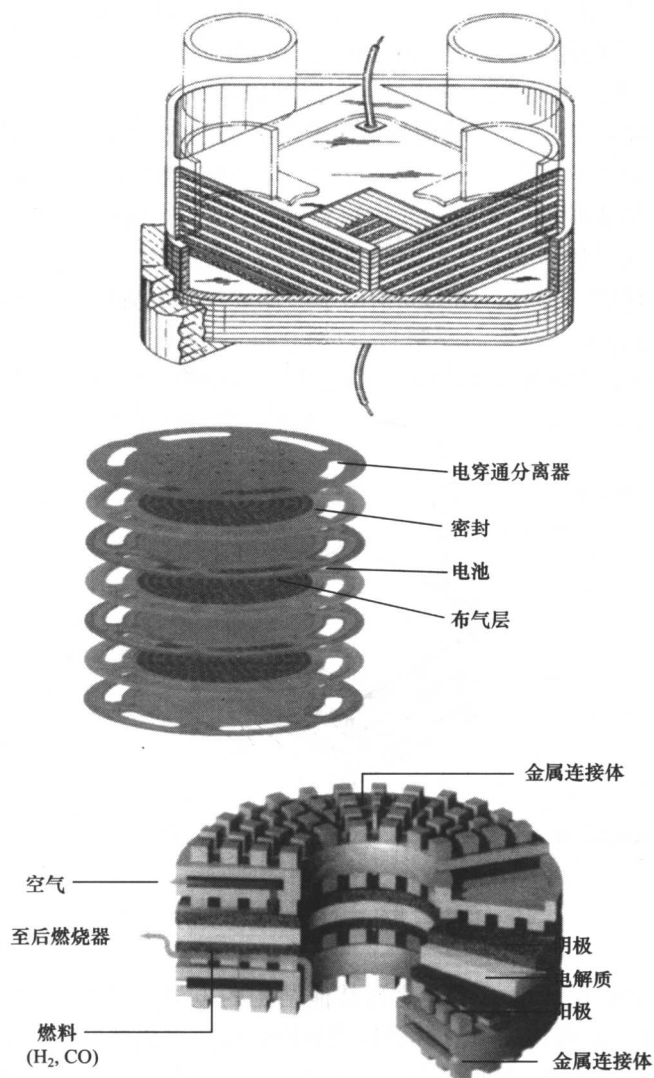


图 8.5 一体式歧管装置的实例

在 YSZ 电解质支撑的平板式 SOFC 电池堆中,电解质厚度通常为  $100\mu\text{m}$ ;为了将电解质欧姆损失降到最小,这种厚度的电池需要在  $900\sim 1000^\circ\text{C}$  下运行。薄的 ( $5\sim 20\mu\text{m}$ ) YSZ 电解质构成的电池(例如,阳极支撑的电池),可以在较低温度下 ( $<800^\circ\text{C}$ ) 运行。对于 SOFC 来说,降低 SOFC 运行温度的优点是,材料选择范围更宽(特别是用一些低成本合金材料做连接体),电池寿命更长,热应力减小,可靠性提高,成本大大降低。其主要缺点是减缓了电极反应动力学(即高极化)和减少

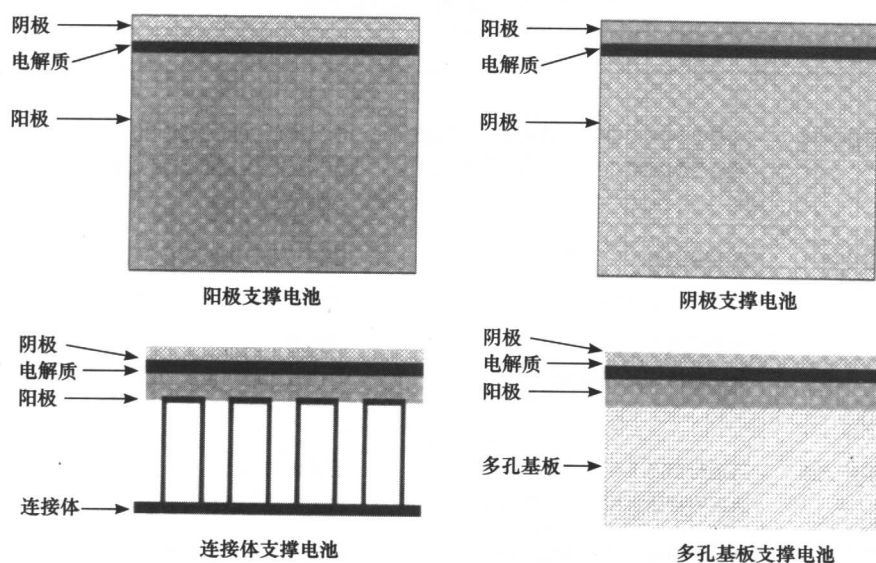
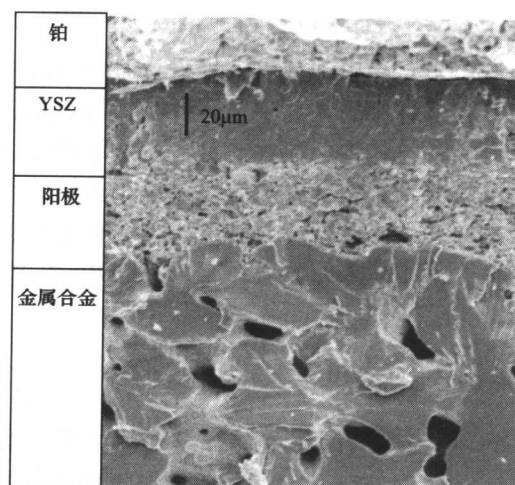


图 8.6 平板式电池结构

图 8.7 多孔金属基板支撑的平板式电池的微观形貌<sup>[8]</sup>

反应热能,利用涡轮机或热交换器可以从废气的热量中获取这部分热能。

表 8.2 平板式单电池结构的特点

电池结构	优点	缺点
<b>自支撑</b>		
电解质支撑	致密电解质提供的相对较强的结构支撑 不易受阳极氧化引起的电池损坏	电导率低引起的高电阻 为了使电解质欧姆损失最小需较高的运行温度
阳极支撑	高电导阳极 电解质薄,运行温度低	阳极易发生再次氧化 厚阳极引起的传质限制
阴极支撑	不存在氧化的问题 电解质薄,运行温度低	较低的电导率 厚阴极引起的传质限制
<b>外部支撑</b>		
连接体支撑	低运行温度下使用薄电池组件 金属连接体提供的高强度结构	连接体的氧化 由于电池的支撑导致流场结构受限
多孔基板	低运行温度下使用薄电池组件 可用非电池材料作为支撑改进电池性能	新材料的引入增加复杂性 不均匀表面可能导致多孔金属基板短路

### 8.2.1 电池制备

对于每一种平板式 SOFC 单电池或电池堆设计,所选择的制备方法由电池堆中单电池的结构决定。在所选用的工艺中,致密电解质的制备是关键的一步。一般来说,基于电解质的制备方法,将平板式 SOFC 中陶瓷的制备方法分为两类:粉末法和沉积法。粉末法指的是利用陶瓷粉末制备电池组件,并高温烧结致密。粉末法的实例是流延成型法和轧膜成型法。而沉积法指的是在支撑体上通过物理或化学方法制备电池组元。沉积法的实例有化学气相沉积、等离子喷涂和高温热解喷涂。

#### 8.2.1.1 粉末法制备电池

目前,平板式 SOFC 电池堆的制备主要开发了两种粉末加工方法:流延成型法<sup>[9]</sup>和轧膜成型法<sup>[10]</sup>。这两种方法可以制备不同厚度的电解质片的电池,包括电极支撑的薄 YSZ 电解质。

**流延成型:**流延成型是制备薄且平整的陶瓷片的一种常用加工方法,已经用于制备平板式 SOFC 的多种组元。流延成型法指的是使用刮刀将浆料(陶瓷粉末悬浊液)刮为薄层,将该层(或坯)放在临时支架上烘干。从支架上剥离烘干的素坯,烧结成陶瓷片。在一层上依次流延另外一层,可以制备多层。

**轧膜成型:**轧膜指的是在两个轧辊之间,通过挤压软的热塑性材料,控制尺寸



形成连续的薄片。陶瓷轧膜成型中,陶瓷粉和有机黏结剂在高剪切力的混合机中混合形成塑性体。然后将其辊轧成所需厚度的膜片,最后在高温中烧结膜片。将多个薄层叠在一起辊轧,可获得多层薄片状坯体。作为实例,图 8.8 给出了单电池的显微结构图片,其电解质是轧膜成型法制备的  $3\mu\text{m}$ YSZ。

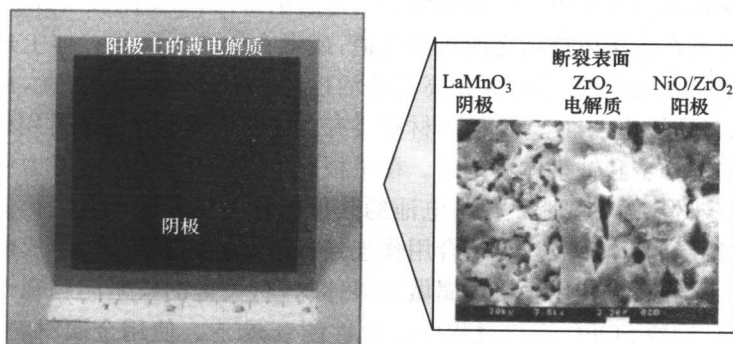


图 8.8 轧膜成型法制备的阳极支撑电池

其他粉末成型法,例如压制和挤出成型,也考虑或开发用于制备平板式 SOFC 组元材料。

#### 8.2.1.2 沉积法制备电池

沉积技术广泛用于制备平板式 SOFC 电池堆。开发适宜低温运行的 YSZ 电解质薄膜( $5\sim 20\mu\text{m}$ )的制备方法是关注的焦点。所选用的沉积工艺分述如下。

**溅射:**氩/氧混合气体中放电,(从金属靶上)在基板上沉积 YSZ 薄膜<sup>[11]</sup>。

**浸渍涂覆:**将多孔基板浸渍在由一定粒度粉末组成的 YSZ 胶质浆料中,然后烘干并烧结沉积在多孔基板上的薄膜<sup>[12]</sup>。

**旋转涂膜:**在致密或多孔基板上,旋转涂覆一层溶胶-凝胶的前驱体,然后在较低温度下进行热处理,制备 YSZ 薄膜<sup>[13]</sup>。

**高温热解喷涂:**由粉末前驱体和/或一定粒度范围颗粒组成的溶液,喷涂到热基板上,然后烧结使沉积层致密化<sup>[14]</sup>。

**电泳沉积:**在外加直流电场作用下,悬浮液中的 YSZ 颗粒沉积到与 YSZ 电性相反的电极上,然后高温下烧结沉积层<sup>[15]</sup>。

**注浆成型:**在多孔基板上,通过真空浆料涂覆沉积 YSZ 层,沉积后进行干燥,高温下烧结沉积层<sup>[16]</sup>。

**等离子喷涂:**注入等离子流中的粉末经过加速、熔化,在基板上沉积<sup>[17]</sup>。

人们也研究了其他一些平板电池制备方法,包括静电辅助气相沉积、气相电解沉积、真空蒸镀、激光喷涂、转移印刷、沉降方法和金属等离子有机化学气相

沉积。

在第 7 章中曾讨论过,根据电池的运行温度,平板式 SOFC 的连接体可以是陶瓷,也可以是金属。陶瓷连接体一般用于  $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ,而金属连接体则在低于  $800^{\circ}\text{C}$  的温度下使用。掺杂铬酸镧是最常用的陶瓷连接体材料。平板式 SOFC 使用的铬酸镧连接体通常由传统的陶瓷加工方法制备,例如压制成型或流延成型,然后烧结。或者在连接体烧结之前成型气道,或者在烧结后的连接体上通过机械方式加工气道。众所周知,铬酸镧在高氧化活性环境下难以致密,因此,通常在特定条件下,尤其是氧化气氛下,连接体材料要有良好的烧结性<sup>[3]</sup>。最常用的金属连接体材料是铬基合金和铁素体不锈钢。在平板式 SOFC 中,连接体考虑使用上述材料,因为这些材料的热膨胀系数与电池的其他组件的相匹配。有氧化铬层的合金(与带氧化铝层的合金相比)更适合用作连接体,因为在合金表面形成的氧化铬层具有更高的电导率。使用含铬金属做连接体材料,关键的技术问题在于铬元素向电池中迁移,导致 SOFC 运行过程中电池性能衰减<sup>[18]</sup>。使用金属材料做连接体,可以采用各种传统的成型方法制备。通过机械加工或冲压方式在金属连接体上形成气道。

多数平板式 SOFC 电池堆需要封接以防止漏气或串气。一般来说,由于密封要求非常苛刻,因此,设计平板式 SOFC 时,重点在于使封接量和封接面积最小。通常采用两种封接方法:压封接(加垫圈或不带垫圈)和使用高温封接材料封接。压封是使用机械载荷压紧燃料电池组件形成密封。这种方法的优点是不需要密封剂,但是,将压缩不平整表面产生的机械应力减到最小并形成气密密封是关键。在表面不平整时可加垫圈来提高气密。高温封接材料包括胶黏剂、玻璃和玻璃陶瓷。平板式 SOFC 选择的封接材料要在氧化、还原气氛下稳定,与电池/电池堆组件之间化学兼容,并且具有良好的封接性和绝缘性能。平板式 SOFC 使用的玻璃及玻璃陶瓷作为封接材料,例如改性硼硅酸盐和铝硅酸盐玻璃系列<sup>[19]</sup>。

### 8.2.2 电池和电池堆性能

已经制备了多种规格的平板式 SOFC,并在各种条件下运行。单电池具有较高的功率密度。例如,采用氢气作为燃料、空气作为氧化剂的阳极支撑平板式电池,  $800^{\circ}\text{C}$  时功率密度高达  $1.8\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $650^{\circ}\text{C}$  时为  $0.8\text{W}/\text{cm}^2$  (图 8.9)<sup>[20]</sup>。

图 8.10 是平板式 SOFC 电池堆的一个实例<sup>[6,21~23]</sup>。平板式电池堆已累计运行了数千小时,同时,几个数千瓦量级的电池堆也已示范运行。图 8.11 是平板式 SOFC 电池堆的性能示意图<sup>[24]</sup>。

平板式结构电池具有高的功率密度,但目前仍有许多明显的问题,例如,在电池组件边缘要求对高温气体进行密封来隔开氧化气和燃料气。开发高温封接材料的难度阻碍了平板式 SOFC 发电的应用与发展。现在已经开始设计、组装并试验

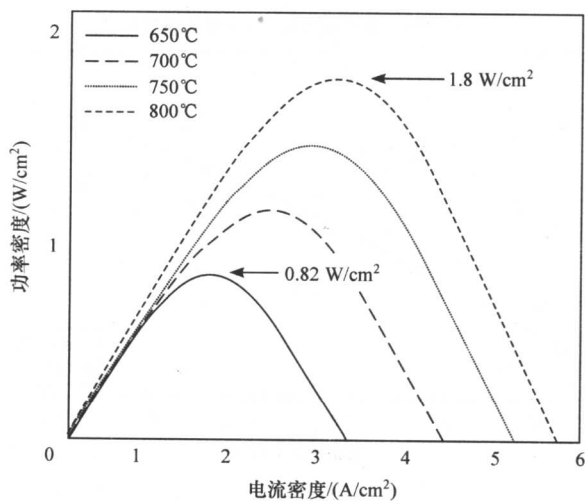


图 8.9 氢气为燃料气、空气为氧化气的阳极支撑电池的性能

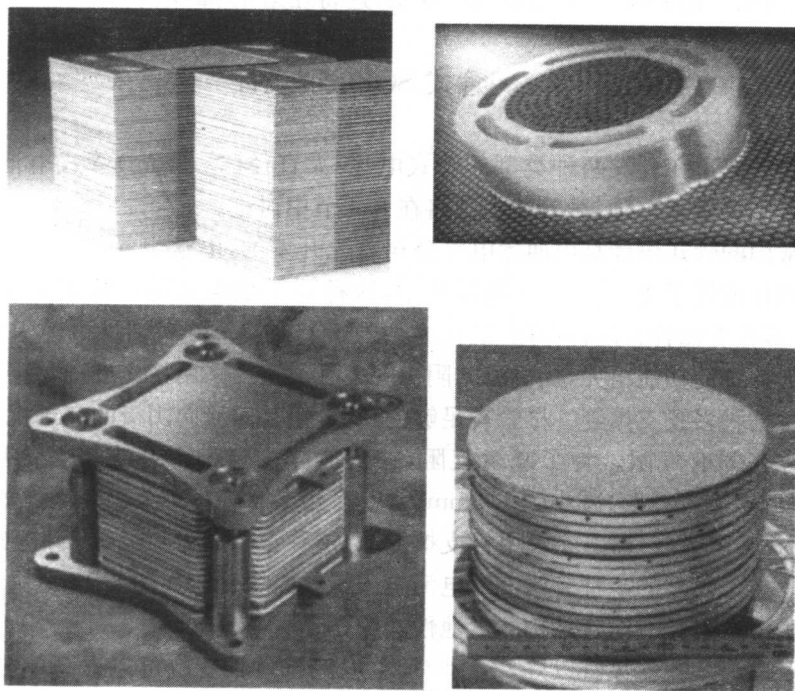
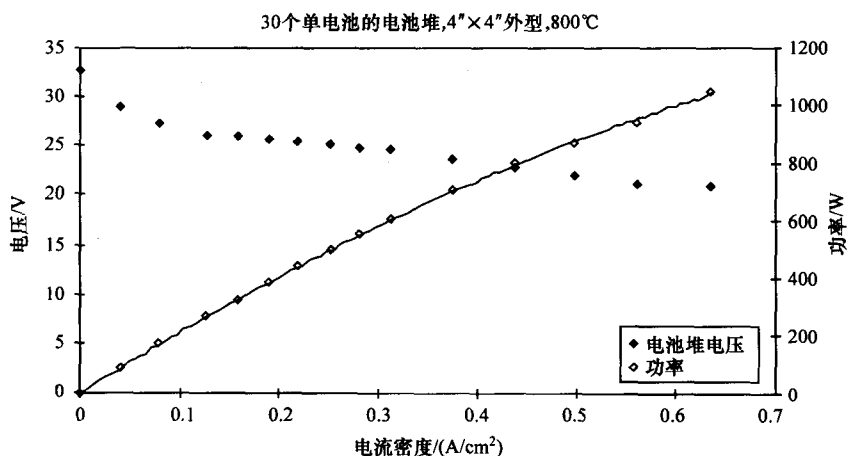


图 8.10 平板式 SOFC 电池堆实例

图 8.11 平板式 SOFC 电池堆的性能<sup>[24]</sup>

功率在 1~25kW 量级的平板式 SOFC 电池堆。基于平板式 SOFC 电池堆的发电系统(达到几千瓦量级)也在组装和试验中,这将在第 13 章中讨论。

### 8.3 管式 SOFC 的设计

目前人们正在开发两种类型的管式电池:大直径(>15mm)管式电池和小直径(<5mm)微管式电池,微管式电池将在 8.4 节中讨论。

最常用的管式设计是由西屋电气公司首先开发的,电池组元均以薄膜的形式沉积在圆柱型管子上<sup>[25]</sup>。在早期设计中,这种管子是由氧化钙稳定氧化锆制成的;这种多孔支撑管有两种作用:既作为结构组元在其上制备活性电池组元,也作为电池运行中的功能组元,提供流向阴极的空气通道。采用挤出成型、高温烧结方法可制备这种多孔支撑管。尽管有足够的孔隙,但是对流向阴极的空气流,管子本身仍然存在固有气阻。为了减少气阻,首先应减少这种多孔支撑管的壁厚,由 2mm(厚壁多孔支撑管)减小到 1.2mm(薄壁多孔支撑管);直至取消这种多孔支撑管,由掺杂锰酸镧管取代(空气电极支撑电池)这种管子作为阴极,其他电池组元沉积其上。类似尺寸的 3 种管式电池电流电压特性曲线比较如图 8.12 所示,图中清晰表明了没有多孔支撑管结构的电池性能明显提高<sup>[25]</sup>。

除了取消多孔支撑管以外,不断增加单电池有效长度也可以提高单电池输出功率;在功率一定的发电系统中,单电池输出功率越大,所需的单电池数量越少,因而提高了发电厂的经济效益。电池的有效长度(连接长度)也从 1986 年前的 30cm(厚壁多孔支撑管电池)增加到今天的 150cm(空气电极支撑的商业原型机)。此

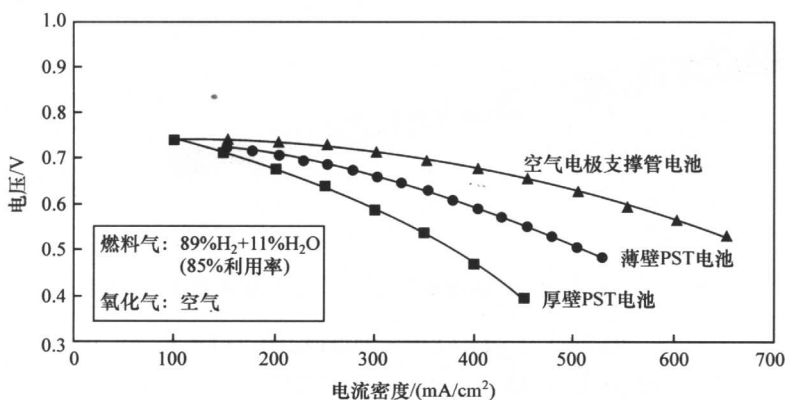


图 8.12 1000℃下,厚壁多孔支撑管、薄壁多孔支撑管和空气电极支撑管式电池的电压-电流性能

外,为了改进长管电池中存在的大的压力降,电池直径也从 1.6cm 增加到了 2.2cm。

图 8.13 给出了西门子西屋管式电池的最新设计<sup>[26]</sup>,图 8.14 是实际电池的图片。用挤出成型、烧结的方法制备了锰酸镧基空气电极管(直径 2.2cm,壁厚 2.2mm,长度大约 180cm),得到的孔隙率为 30%~35%。将掺杂大约 10%(摩尔分数)氧化钇稳定氧化锆(YSZ)电解质,通过电化学气相沉积(EVD)工艺形成厚度大约 40μm 的电解质<sup>[27,28]</sup>。在这个工艺中,锆和钇的氯化物以预先设定的比例挥发,随氢气和氩气迁移到多孔空气电极管外表面。氧气与蒸汽混合通入到阴极管内部。反应第一阶段,通过多孔阴极发生氧、蒸汽、金属氯化物和氢的分子扩散,这些物质以氧化钇稳定氧化锆的形式填充到阴极孔隙中,反应方程如下

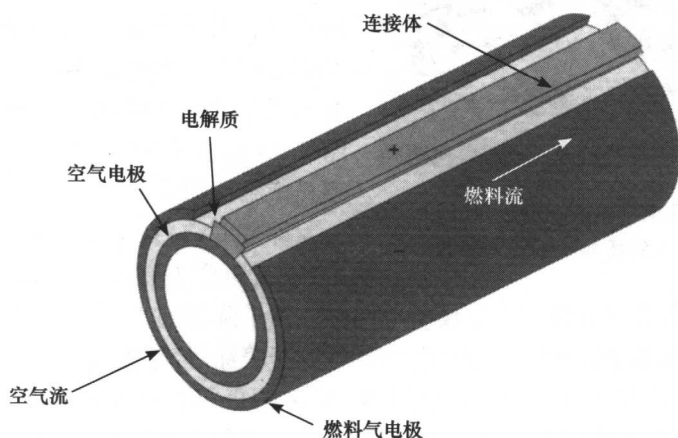


图 8.13 西门子西屋管式 SOFC 示意图

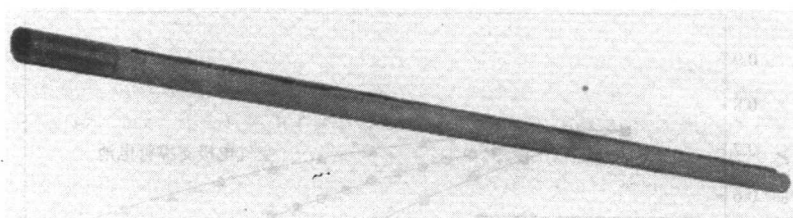
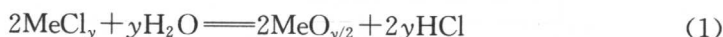


图 8.14 管式 SOFC 单电池图片(西门子西屋动力公司许可)



式中, Me 是阳离子(锆和钇),  $y$  是阳离子的化合价。选择合适的温度、压力和气流速率有助于上述动力学和热力学反应。

在反应第二阶段, 空气电极的孔隙封闭后, 为了保持电中性, 出现了氧离子电化学传导, 氧离子通过沉积在孔中的 YSZ, 从高氧分压侧(氧/蒸汽)传递到低氧分压侧(氯化物)。到达低氧分压侧的氧离子与金属氯化物反应, 电解质薄膜厚度增加。金属氯化物蒸汽气流需维持在一定临界水平以上, 以便消除 EVD 反应中的气相控制。另外, 选取一定比例的氯化钇与氯化锆是为了保证沉积的电解质中含有大约 10%(摩尔分数)的氧化钇。

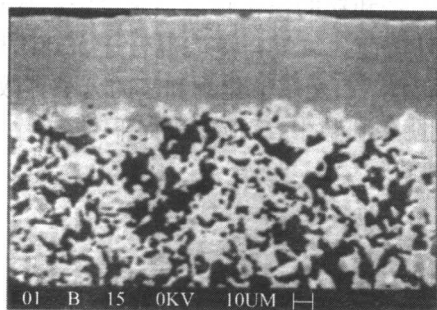


图 8.15 多孔空气电极上电化学气相沉积的 YSZ 电解质典型的显微形貌

氧离子从氧气/蒸汽一侧扩散穿过 YSZ 电解质到氯化物一侧, 可实现电解质膜的增厚, 其厚度与时间呈抛物线关系。在这个工艺中, 速率控制步骤是电解质膜的电子迁移(电子扩散)。电化学气相沉积工艺确保在多孔空气电极上形成无孔、气密及厚度均匀的电解质膜。图 8.15 是多孔空气电极上电解质层典型显微结构图片。

即便 EVD 技术在扩大规模、节约成本、连续生产上有可能, 但也存在技术复杂、投资成本高和需要使用真空设备等问题。为了降低加工成本, 正在研究更经济的非 EVD 技术制备 YSZ 电解质膜, 例如等离子喷涂、烧结方法。

通过两步法将  $100 \sim 150 \mu\text{m}$  厚的 Ni/YSZ 阳极沉积到电解质上。第一步, 将镍粉浆料涂覆在电解质上。第二步, 采用与制备电解质相同的 EVD 工艺, 在镍粉颗粒周围生长 YSZ。采用 Ni/YSZ 浆料在电解质上沉积再烧结的方法也可以制备阳极, 其性能与通过 EVD 方法制备的相当。通过热喷涂方法沉积阳极也在研究

中。使用这些非 EVD 方法会使 SOFC 加工成本大大降低。

通过等离子喷涂烧结致密的方式,沿空气电极管长度方向可以沉积  $85\mu\text{m}$  厚、 $9\text{mm}$  宽的条带状掺杂铬酸镧连接体。

### 8.3.1 电池运行和性能

密封电池管的一端。在电池内部固定氧化铝送气管,电池运行时,氧化气由氧化铝管送入,在电池封闭端附近释放,在电池和同轴送气管形成的环形空间中流过。燃料气体在电池外部从封闭端流向开口端,在燃料流向开口端过程中发生电化学氧化产生电流,而到达电池开口端的燃料与排出电池的阴极尾气一起燃烧。通常,电池电化学反应消耗  $50\%\sim 90\%$  的燃料。部分未反应的燃料进入燃料流再循环。其余部分燃烧来预热进来的空气和/或燃料气。根据运行情况,燃料电池中排出的尾气温度在  $600\sim 900^\circ\text{C}$  之间。

大量管式电池电性能的测试已经持续了几年,有的长达 8 年。这些电池性能令人满意,在各种运行情况下,长期运行的性能衰减不足  $0.1\%$ 。直径为  $2.2\text{cm}$ 、有效长度为  $150\text{cm}$  的商业原型机,以  $89\%\text{H}_2$  和  $11\%\text{H}_2\text{O}$  为燃料( $85\%$  的燃料利用率)、空气为氧化气(4 倍化学计量比),分别在  $900^\circ\text{C}$ 、 $940^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  下运行,其电压-电流和功率-电流特性曲线如图 8.16 所示。

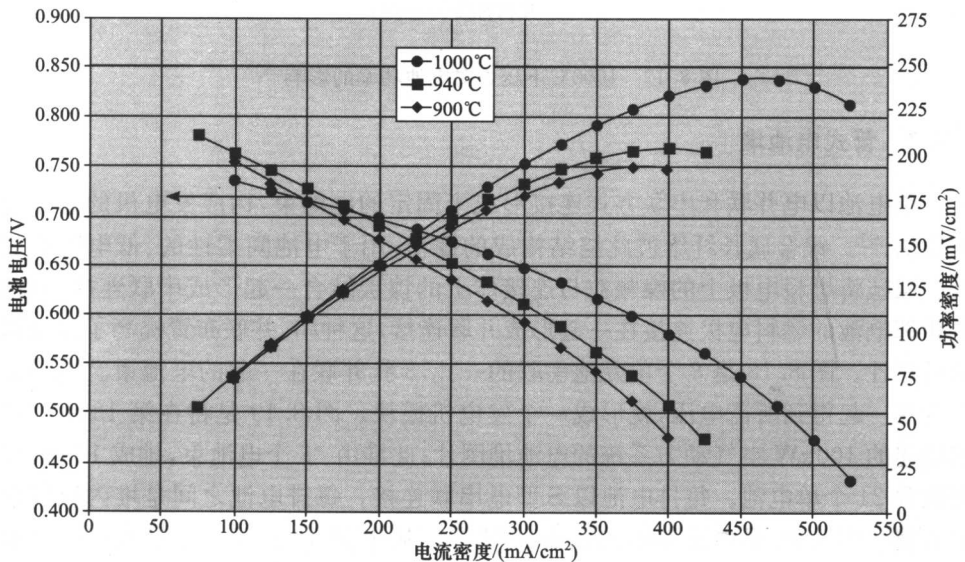


图 8.16 商用原型管式 SOFC 电压-电流密度和功率-电流密度曲线  
(西门子西屋动力公司许可)

管式 SOFC 在室温到  $1000^\circ\text{C}$  之间、热循环已经超过 100 次,没有出现机械性

能破坏和电性能衰变。承受热循环的能力对于任何商业化应用的 SOFC 发电机来说都是至关重要的。

管式 SOFC 也在压力高达 15atm, 氢气或天然气为燃料情况下进行了测试。图 8.17 给出了直径为 2.2cm, 有效长度为 150cm 的电池在 1000℃ 下运行时, 压力对电池输出功率的影响。由于增加了 Nernst 势能, 减小了阴极极化, 在任何电流密度下, 提高运行压力就提高了电池功率, 因此就获得了更高的电池堆效率和更大的输出功率。加压运行时, SOFC 电池堆可以成功取代 SOFC/涡轮混合系统中燃气涡轮机的燃烧器, 这将在第 13 章中讨论。

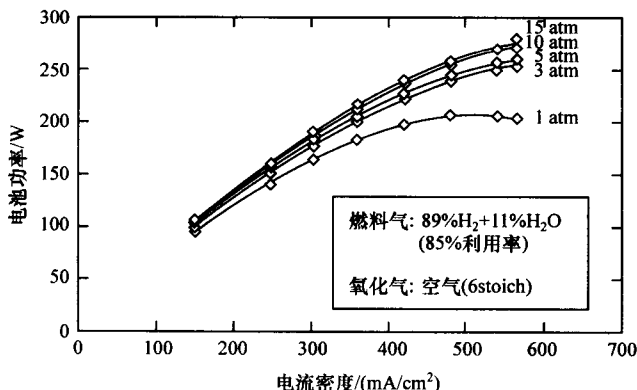


图 8.17 1000℃ 下压力对电池功率的影响<sup>[26]</sup>

### 8.3.2 管式电池堆

单电池以电并联和串联方式连接形成半固定的电池束, 构成发电机的基本电池模块<sup>[26]</sup>。镍金属长纤维彼此烧结构成的镍毡, 用于电池间柔性的、低电阻的连接。镍毡将燃料电极上的镍颗粒与连接体上的镍层结合在一起形成串联连接; 将两个相邻电池的燃料电极连接在一起形成并联连接; 这种串、并联布置提高了发电机的可靠性。图 8.18 是 8 个单元池串联的一扎, 3 扎并联在一起的电池束。电池束串联在一起得到所需电压, 就形成一个发电机模块。图 8.19 是将在第 13 章中详细描述 100kW 空气动力系统的电池堆图片; 此堆由 48 个电池束, 排成 12 排, 每束包含 24 个单电池。每排电池以 S 型电串联连接。每排电池之间是堆内辐射热重整器。图 8.20 是电池堆的热和流体图<sup>[26]</sup>。从正面看, 采用多孔隔板将电池堆分为几部分: 燃料布气区、活性电池区、已反应的燃料区、燃烧区和空气区。使用加压的脱硫天然气为气源的射流器抽取一部分已反应的燃料, 与新鲜燃料气混合, 然后将混合的燃料引入到绝热的预重整器, 预重整器对长链碳氢化合物进行重整。通过预重整器, 主要成分为甲烷的气流按规定路径到达电池堆内重整器顶部。在



电池堆底部,燃料区内,混合气流排出前向下流动穿过催化剂材料。在电池堆内沿着发生电化学氧化的电池外部,完全重整过的燃料气流向上流动。在燃烧区的温度范围内,大约  $850^{\circ}\text{C}$ ,电池堆排出尾气。采用进入电池堆的大约  $600^{\circ}\text{C}$  的空气来冷却电池堆。在正常运行中,热的、流体一体化的重整器不需要外部水源。

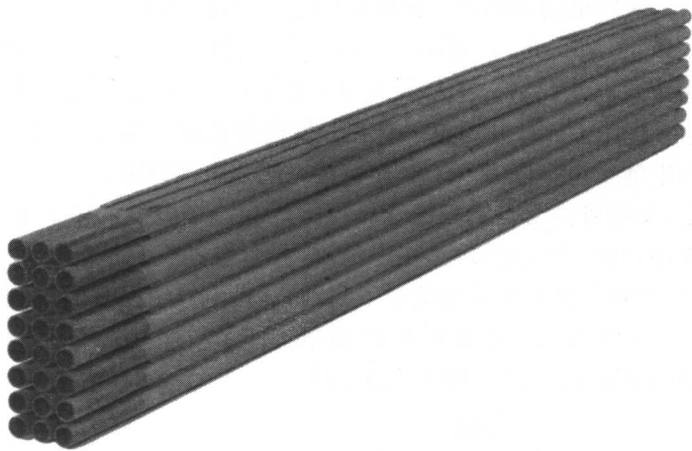


图 8.18 8 个串联、3 个并联的管式电池束<sup>[26]</sup>

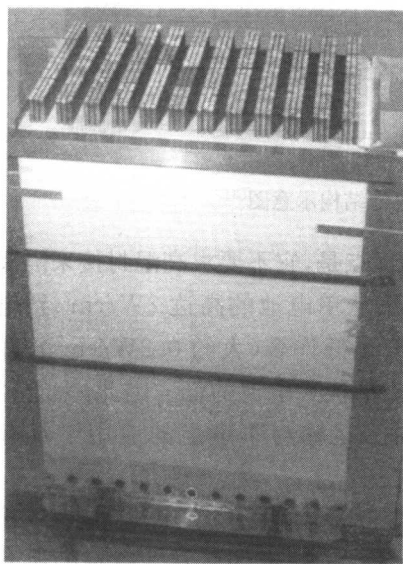


图 8.19 100kW 管式电池堆图片  
48 个板束,每束 24 个单电池(西门子西屋公司许可)

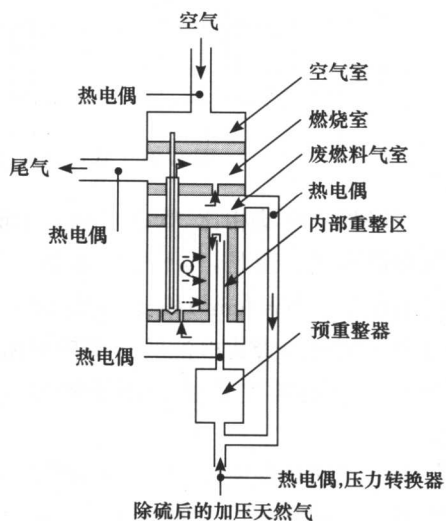


图 8.20 100kW SOFC 电池堆的  
热和流体图<sup>[26]</sup>

### 8.3.3 其他管式电池

日本 Toto 公司也在开发结构上与西门子西屋电池相似的管式电池;为了降低电池加工成本,该公司采用湿浆涂覆/烧结的方法在阴极管上沉积电池组件<sup>[30~34]</sup>。但是,这些电池性能以及其随时间的稳定性,仍需改善。

日本三菱重工(Mitsubishi Heavy Industries)公司正在开发另一种管式电池,即所谓基片串接式电池<sup>[2,3]</sup>。过去 20 年里,在欧洲,ABB 公司和劳斯莱斯燃料电池(Rolls Royce Fuel Cells)公司也一直在开发这种系统。如图 8.21 所示,该结构是由基片式单电池以电串联和气串联连接在一起。电池以薄的带状结构排布在多孔的支撑管上,支撑管通常是铝酸盐管。连接体为一个电池的阳极和下一个电池的阴极之间提供封接(和电连接)。在电池堆内部,燃料气流在管内从一个电池流到下一个电池,氧化气流在管外部流过。目前,活性电池组元是通过等离子喷涂法沉积制备的。此电池堆的图片如图 8.22 所示。使用基片串接式电池,目前已经制备和试验了高达 10kW,常压与加压式电池堆<sup>[35]</sup>。

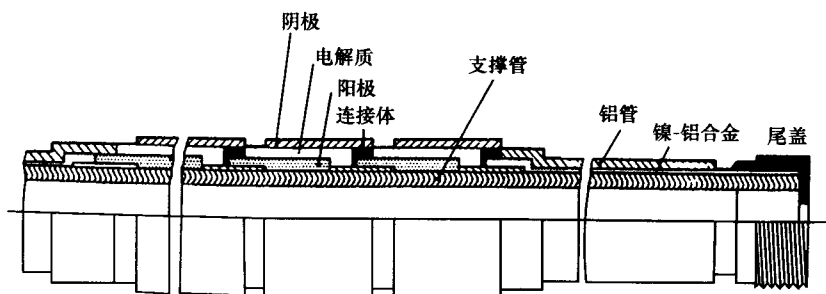


图 8.21 基片式连接管式电池结构示意图<sup>[3]</sup>

与平板式电池相比,管式电池一个最大的优点是,它不要求高温封接来隔离氧化气和燃料气。但是,与平板式电池(功率密度从单电池的高达  $2\text{W}/\text{cm}^2$  到电池堆的不小于  $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ )相比,它的面功率密度要低许多(大约  $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ ),并且制备成本更高。管式电池的体积功率密度也比平板式电池的。因此,大管径管式 SOFC 电池堆主要适合用于固定电站,对于运输与军事上的应用不具有吸引力。

为了增加功率密度,减少电池堆的尺寸,降低管式 SOFC 发电机的成本,正在开发另外一种几何形状的电池<sup>[36]</sup>。这种新型结构的电池拥有管式电堆的所有优点,例如不需要高温封接,单位长度的功率更高,体积功率密度更高。这种高功率密度的固体氧化物燃料电池(HPD-SOFC)或肋带扁管式电池,与管式结构相似,是一端封闭的,这种电池提供了空气整体路径,使空气可以从封闭端到开口端流过。

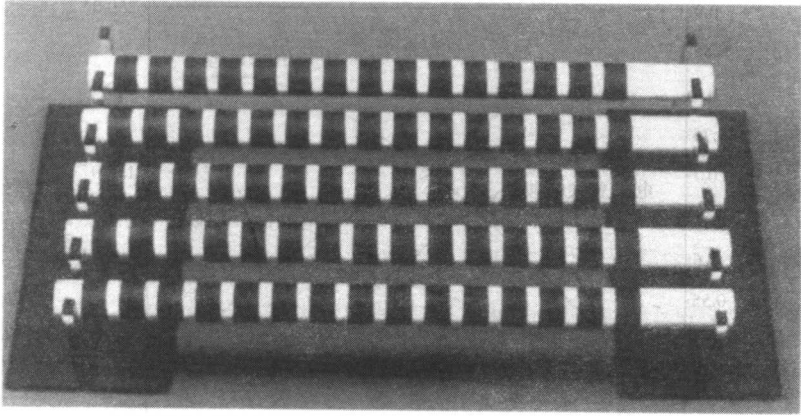


图 8.22 基片式连接电池堆外形(三菱重工公司许可)

整个电池。HPD-SOFC 是从管式结构中分离出来的,该电池是扁平的,并且在空气电极侧带有许多肋带作为电流的通路。图 8.23 比较了管式电池和 HPD-SOFC 的断面。条带减小了电流路径的长度,因此,降低了电池内阻。肋带的出现,降低了电池内阻,因此可以使用更薄的空气电极,从而减小了电极极化(较厚的空气电极导致了氧气从气相到空气电极/电解质界面的扩散路径更长从而产生高的极化)。肋带还形成了空气通道,省去了与空气电极长度相同的空气注气管。图 8.24 比较了理论上预测的管式 SOFC 和 HPD-SOFC 的性能<sup>[37]</sup>。与管式 SOFC 的性能相比,HPD-SOFC 的性能高是因为电池内阻减小了。当肋带的数量和最终的性能得到完全优化后,这种 HPD-SOFC 有望首先用在 5kW 的家居发电系统中,这将在第 13 章中讨论。

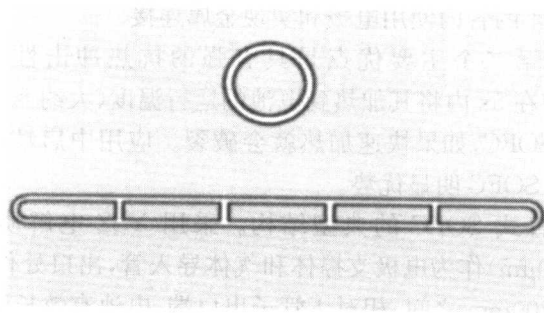
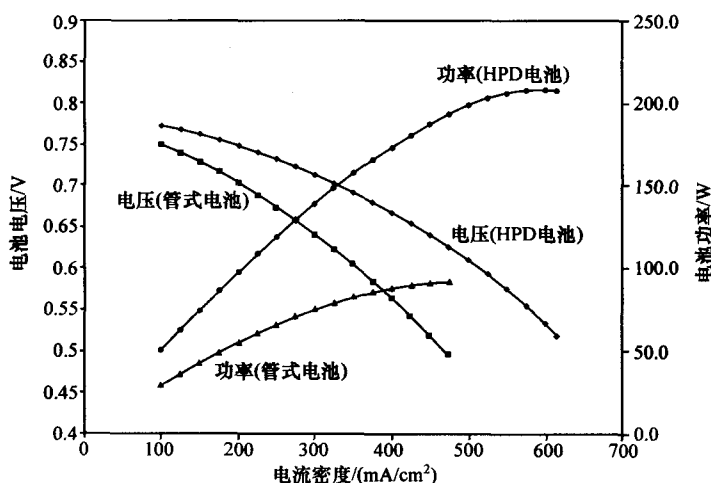


图 8.23 管式电池和肋带扁平管式 HPD 电池横断面<sup>[37]</sup>

图 8.24 管式 SOFC 和 HPD-SOFC 理论性能的比较<sup>[37]</sup>

## 8.4 微管式 SOFC

微管式 SOFC 研究的报道最早出现在 20 世纪 90 年代早期。挤出成型法制备的直径为 1~5mm、壁厚为 100~200 $\mu\text{m}$  的薄壁 YSZ 电解质管<sup>[38]</sup>具有良好的离子电导率 and 气密性<sup>[39,40]</sup>。微管式 SOFC 电池堆有两个主要优点。第一,与 8.3 节中讨论过的大管径管式结构相比,体积功率密度增加。功率密度与管径成反比。因此,直径 2mm 的微管式电池堆的体积功率密度比直径 20mm 的管式电池堆的体积功率密度要高出 10 倍以上。此外管径减小到 0.2mm 可以使功率密度呈数量级的增长,但是这样就会出现大量的连接和应用上的问题。微管式电池中最主要的问题是在直径非常小的管内使用电极和实现金属连接。

微管式结构的第二个主要优点是具有强的抗热冲击性<sup>[41]</sup>。对于微管式 SOFC 电池堆,即使在 5s 内将其加热到电池的运行温度(大约 850 $^{\circ}\text{C}$ ),它也不会破裂;而大管径管状 SOFC,如果快速加热就会破裂。应用中启动时间非常关键,所以启动快是微管式 SOFC 明显优势。

图 8.25 是微管式 SOFC 的典型结构。采用 YSZ 电解质管(通常直径是 2mm,壁厚大约 150 $\mu\text{m}$ )作为电极支撑体和气体导入管,出口处作为燃烧管。管子整体长度在 100~200mm 之间,相对于管子出口端,电池有效长度只有 30mm。管子内壁上涂覆 30mm 长,厚度约为 50 $\mu\text{m}$  的 Ni/YSZ 阳极,集流器镍丝从管子燃料通道入口处引入和引出。在电解质管外部,沉积、烧结了锰锆酸镧阴极层,厚度约为 100 $\mu\text{m}$ ,用银线缠绕其上,以获取阴极电流。图 8.25(b)是管子上电池区的剖面

图,给出了电解质支撑管、内部阳极和镍线、外部阴极及银线的连接。这种设计中,电池连接部分与电池离得很远,因此不需要单独的连接体材料;但是,使用的阳极和装入窄管内部的集流器却不容忽视。

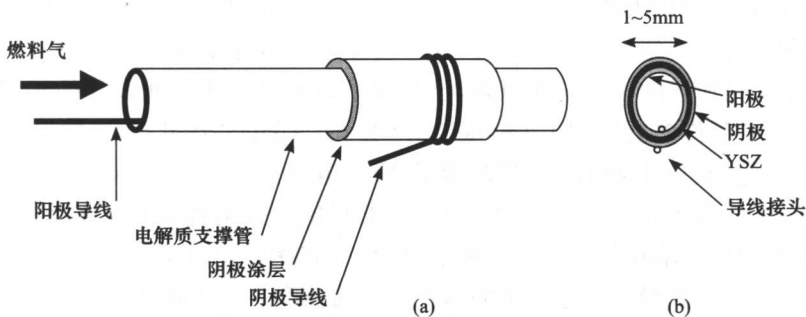


图 8.25 微管式燃料电池设计

(a)在电解质支撑管上电池排列;(b)电池电极区域横截面

这种微管式 SOFC 结构可以制备小功率 SOFC 发电装置。例如,可以将其放置在炉子中,产生小的电输出,来驱动电子设备。图 8.26 给出了它的布置,在一根长的 YSZ 电解质管上,用橡胶套管把燃料气供气管与长的电解质管连在一起,电解质管穿过隔热层一直延伸到 800℃ 的热区<sup>[41,42]</sup>。在这种情况下,长的 YSZ 支撑管作为进气管,将燃料气引入到管内电极区域处。管子的电极区一般延展到离管子出口 30mm 处,阳极和阴极导线引出到外部与电子负载连接。燃料进气端,通过涂在 YSZ 管上的催化剂层对燃料进行处理;电池的排气端,可以使用燃烧催化剂来帮助未反应的阳极气体和周围空气的反应。这种设计的优点是启动速度快、封接容易并将传统的燃烧系统整合在一起。缺点是电池的面电阻高、导线长、将许多小电池连接在一起集成电池堆也是困难的。

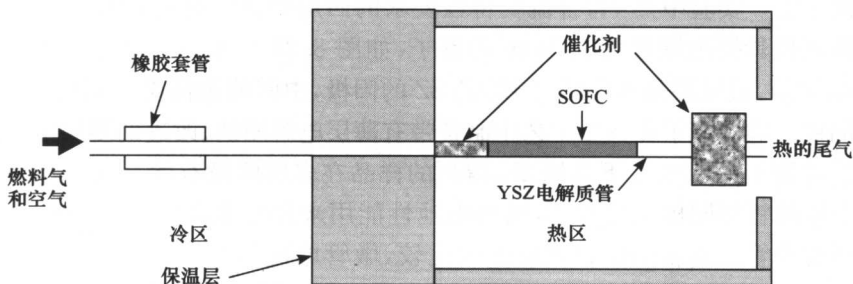


图 8.26 微管式 SOFC 系统,用橡胶套管密封 YSZ 电解质管,电池电极部分处于热区内

这种电池设计本质特征是:在冷区用橡胶套管封接容易,较高的抗热冲击性,

电解质管通过隔热层一直延伸到热区,在管子的电池区前端可进行燃料处理,并且在管子出口处容易实现燃烧。一般来说,就像传统的燃烧器一样,供给气体包括燃料和空气。只是在 SOFC 的末端气流中,采用传统的燃气/空气混合气体点火方式来实现启动,即用火花或热线点火塞点火。并预热用于加热电池管的燃烧催化剂。这种点火不会损坏管子。并且,这种设计中,几分钟内就能实现热循环。

自从上面所述的早期工作以来,已出现了有关微管式电池设计的较深入的论文和专利,并且许多公司(如 Acumentrics 公司、Adelan 公司)已开始开发这种微管式 SOFC。通过陶瓷挤压工艺改善了 YSZ 电解质管的质量降低了微管 SOFC 制备的难度。多年以来,人们已熟知从粉末制备高强陶瓷存在的问题<sup>[51~53]</sup>。例如,颗粒团聚类缺陷在粉末中是一种陷阱,会引起陶瓷的过早失效,结果陶瓷的抗热冲击性能差。由粉末工艺制备的陶瓷部件的强度通常比通过熔融或者气相工艺制备的强度低一个数量级。另外一个问题是在陶瓷管中出现的孔隙有时会引起气体泄漏;孔隙是由于粉末中存在团聚,在产品烧结时无法烧结成瓷所致。通常使用球磨打破硬团聚,得到亚微米级颗粒;一般采用粉末球磨工艺,并在溶剂中加入分散剂来抑制二次团聚<sup>[56]</sup>。但是,1996 年开发了一种新的工艺,高表面积 of YSZ 粉末在聚丙烯酸铵表面活性剂、纤维素聚合物的水溶液中进行湿法球磨,过  $1\mu\text{m}$  筛,去除所有团聚,然后脱水、干燥,制备出适合挤出成型的粉料,用于挤压制备壁薄、强度高的管子<sup>[57]</sup>。在粉末工艺制备微管过程中,团聚粒度破除得越好,最终挤压和烧结的电池强度和可靠性越高。简单的混合不足以打破团聚,需要通过球磨或者高剪切力混合才能获得最优性能的微管。

其他可能的微管式电池设计也在开发中,包括阳极支撑的和类似于大直径管式 SOFC 设计中使用的穿壁式连接体。例如,  $30\mu\text{m}$  厚的 YSZ 电解质与 Ni/YSZ 金属陶瓷阳极的共挤压,证明了制备阳极支撑微管式电池的可能性<sup>[43]</sup>;阳极支撑电池的共挤出工艺可以制备更薄的电解质(因此降低了欧姆电阻),且这是一种更经济的工艺。实验中<sup>[59]</sup>,符合流变特性要求的四层塑性浆料包裹在一起,并通过一个管状模具挤出壁厚为  $0.3\text{mm}$  的管子,如图 8.27 所示。外层是  $100\mu\text{m}$  厚的 YSZ 电解质,最里层是  $90\%$  镍 +  $10\%$  YSZ 的阳极,中间的阳极层分别包含  $60\%$  和  $30\%$  的镍。这实现了在一步工艺中制备带有薄层电解质的、改进的多层阳极结构。干燥后的管子在  $1400^\circ\text{C}$  下共烧  $2\text{h}$ ,得到的样品在多层间没有微裂纹。在外部,直接涂上锰酸镧阴极然后烧结,这种电池性能用来和挤出成型的  $0.2\text{mm}$  厚 YSZ 电解质支撑管上制备的微管式电池相比较,微管电池管内是阳极,管外是阴极。结果表明,即使电解质上的微细裂纹会造成开路电压略微下降,  $800^\circ\text{C}$  下使用氢气燃料,输出功率仍然提高了两倍。可见,这种阳极支撑的微管式电池设计是可行的。

尽管有许多问题,但是仍然证实了沿 YSZ 微管长度上,共挤出一条铬酸镧基

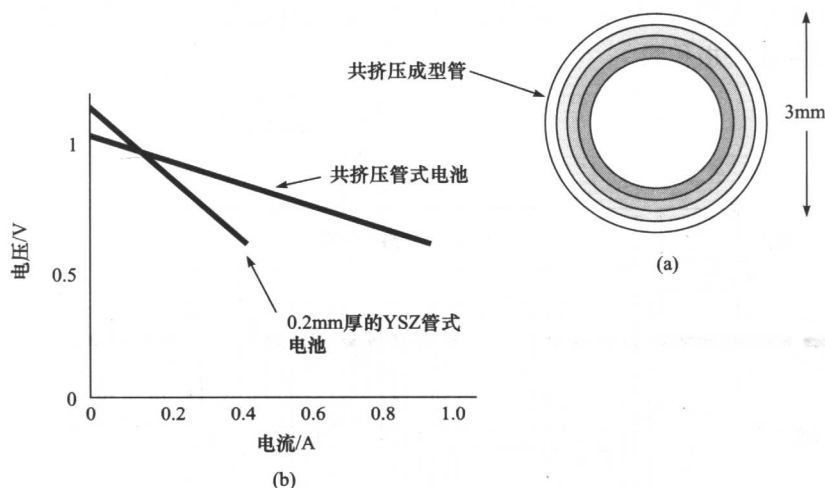


图 8.27 (a)由一步共挤出工艺制备的四层微管的断面图<sup>[59]</sup>;

(b)与挤出成型 YSZ 电解质支撑 SOFC 比较,共挤出多层电池性能改进情况  
内层是 90%镍+10%YSZ,外层是 YSZ,两层中间阳极层分别包含 30%镍和 60%镍,  
通过在外面涂覆 LSM 阴极浆料制备,用导线连接

连接体的可行性<sup>[45]</sup>。首先,带有连接体条带的管会更脆弱;其次,共挤出材料在边界处铬酸钡和 YSZ 的混合会导致材料中出现“死区”,范围大约  $350\mu\text{m}$ 。因此,要想实现带有连接体的共挤出微管式电池结构,还需要进一步的研究。

### 微管式 SOFC 电池堆

自 1993 年以来,已组装和示范了多个微管式 SOFC 电池堆。英国 Keele 大学组装的 20 个微管组成的早期电池堆,带有控制系统,可以控制燃料的供应,点燃气体,进入空气以及电池堆温度<sup>[60]</sup>。该控制系统还带有关机程序,用来防止镍阳极的故障氧化。尽管预热可以在几分钟内实现,但是热量需要通过厚的陶瓷纤维绝缘层逐渐扩散,因此冷却需要大约 1h。后来人们使用相同的控制系统试验了由 1000 个电池单元组成的热电联供装置<sup>[61]</sup>。图 8.28 给出这种单元的横截面。YSZ 电解质管以框架形式排布在气体入口歧管处,歧管处于热区以外。使用硅橡胶将每个 YSZ 管封接在进气管上。然后 YSZ 管延伸通过保温层到达热区,在热区,阳极和阴极沉积层长度超过 30mm。当气体接通时,通过打火或火花塞点燃气体,产生火焰加热通过热交换器进入的空气。很快,热空气将 YSZ 管加热到  $800^{\circ}\text{C}$ ,此时电池通过金属导线开始向外传递电能。然后,熄灭启动器火焰,电池随着催化氧化反应的发生而继续加热到红热。使用管式热交换器收集产生的热量,提供热水。1000 个电池单元可以在 2min 内循环运行。这种装置设计成用 20kW 的天然气来

加热,和提供大约 500W 的居室用电。在进入管式电池之前,将天然气和空气预先混合,以防止阳极积炭。

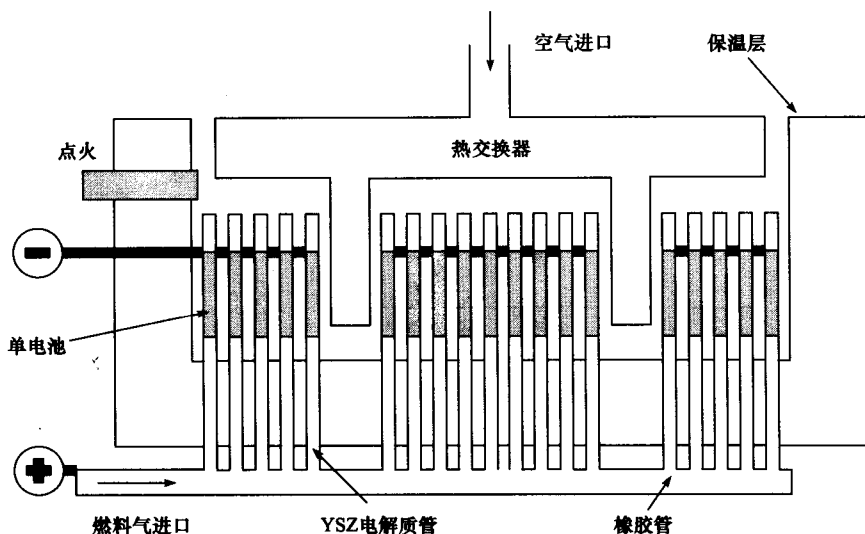


图 8.28 1000 个微管电池单元的横截面

由 400 片微管式单电池组成的小型电池堆,为学生在 1996 年壳牌马拉松比赛中使用的小型车提供动力<sup>[62]</sup>。该电池堆使用柴油燃料运行,燃料需要通过承载在陶瓷纤维上的铂进行预重整。还需要用氢气预热重整器和电池堆,但启动相对缓慢,需要 30min。电池堆输出功率为 100W,驱动机动车以 30km/h 行进。

2000 年,Acumentrics 公司组装了 1000 个单电池的电池堆,证明了为计算机系统备份提供可靠电源的可能性。从那时起,Acumentrics 公司已经用微管式电池为用户设计并组装了几个 2~5kW 的系统,用作宽带和计算机系统的备用电源。

微管式 SOFC 有效地用于测试各种碳氢燃料下 SOFC 的运行。微管式结构的突出优点在于歧管容易连接和无泄漏、无污染的引入气体。将微管式电池做得足够长,让其两端可以伸到炉子的外面,以便可以用橡胶管在冷区进行连接,用来引入燃料气和分析反应产物,如图 8.29 所示。可以用瓶装气来供给燃料,或者采用喷水式起泡器/饱和器的方法,采用诸如氦气类为载体引入燃料。其他气体如水蒸气、二氧化碳或者空气可通过流量控制器调节,给出要求的成分。微管式电池可以在炉内维持固定温度,并且使用稳压器来控制通过电解质的氧气流。使用质谱仪来分析排出的气体<sup>[63]</sup>,在试验后,采用程序控温的氧化仪来测量阳极积炭<sup>[64,65]</sup>。



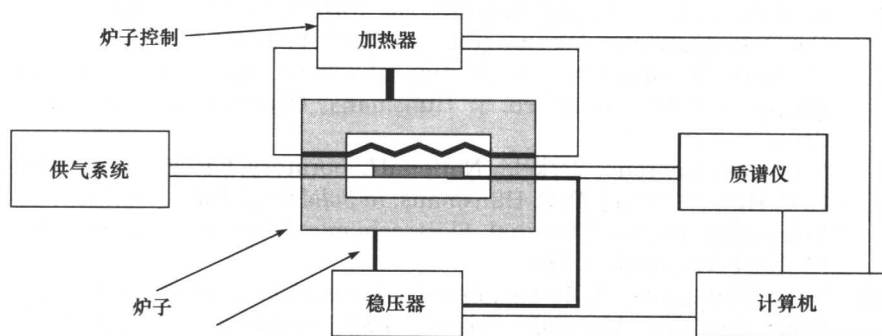


图 8.29 测量微管式电池中燃料反应的装置

## 8.5 小 结

本章着重描述了目前研究和发展的 3 种主要电池结构：平板式、大管径管式和微管式。平板式 SOFC 能提供很高的面功率密度 ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) 和体功率密度 ( $\text{W}/\text{cm}^3$ )，并且能够使用成本低的传统陶瓷加工技术来制备；但是，电池边缘的封接和足以引起电池碎裂的温度梯度的控制仍然有待解决。大管径管式 SOFC 迄今为止是最成功的。其主要优点是电堆中无封接；缺点是功率密度低，启动时间长以及制备技术费用高。微管式 SOFC 特别适合小系统应用，可以快速启动；其原因在于电池的直径小和壁薄可以防止破坏性热应力的积聚。1min 内启动是可能的，可以通过微管穿过绝热层在低温区密封来防止漏气。不利的一点是，电池连接和装配问题突出，因此微管式结构将主要应用在小型系统中。

为了避免上述谈到的问题，各种形式的可供选择的结构正在开发中。例如，为了获得比管式电池更高的功率密度，而且不需要封接，已经设计出带肋扁平管式电池。为了使得平板式电堆的封接容易，另一种无封接、平板结构的电池也在开发中。

## 参 考 文 献

- [1] N. Q. Minh, C. R. Horne, F. Liu, P. R. Staszak, T. L. Stillwagon and J. J. Van Ackeren, in *Solid Oxide Fuel Cells I*, ed. S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV89-11, 1989, pp. 307-316.
- [2] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 563.
- [3] N. Q. Minh and T. Takahashi, in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 1995.
- [4] N. Q. Minh and C. R. Horne, US Patent 5,162,167, 10 Nov. 1992.
- [5] N. Q. Minh, US Patent 5,256,499, 26 Oct. 1993.

- [6] B. Godfrey, K. Foger and N. Comer, in *2002 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, 2002, p. 964.
- [7] H. Raak, R. Diethelm and S. Riggensbach, in *Proceedings of the Fifth European SOFC Forum*, ed. J. Huijsmans, Oberrohrdorf, Switzerland, 2002, p. 425.
- [8] S. J. Visco, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, 2003.
- [9] R. C. Huiberts and J. P. P. Huijsmans, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 155.
- [10] N. Q. Minh and C. R. Horne, in *Proceedings of the 14th Risø International Symposium on Materials Science, High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors*, eds. F. W. Poulsen, J. J. Benzen, T. Jacobsen, E. Skou and M. J. L. Ostergard, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1993, p. 337.
- [11] L. S. Wang and S. A. Barnett, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 1134.
- [12] S. De Souza, S. J. Visco and L. C. De Jonghe, *Solid State Ionics*, **98** (1997) 57.
- [13] C. C. Chen, M. M. Nasrallah and H. U. Anderson, in *1992 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, 1992, p. 515.
- [14] L. Lunot and Y. Denos, in *Proceedings of the 1998 International Gas Research Conference*, Gas Research Institute, Chicago, IL 1998, p. 834.
- [15] T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, Y. Mizuhara and Y. Takita, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, eds. S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993, p. 65.
- [16] L. G. J. de Haart, Th. Hauber, K. Mayer and U. Stimming, in *Proceedings of the Second European SOFC Forum*, ed. B. Thorstensen, Oberrohrdorf, Switzerland, 1996, p. 229.
- [17] M. Lang, T. Franco, R. Henne, S. Schaper and G. Schiller, in *Proceedings of the Fourth European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Oberrohrdorf, Switzerland, 2000, p. 231.
- [18] W. J. Quadackers, H. Greiner and W. Kock, in *Proceedings of the First European SOFC Forum*, ed. U. Bossel, Oberrohrdorf, Switzerland, 1994, p. 525.
- [19] P. H. Larsen, in *Sealing Materials for Solid Oxide Fuel Cells*, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1999.
- [20] J. W. Kim, A. V. Virkar, K. Z. Fung, K. Mehta and S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 69.
- [21] N. Komada, Paper presented at SOFC Society of Japan Meeting on Present and Future SOFC Technology and Systems, Tokyo, Japan, 24–25 September 2002.
- [22] T. Ogiwara, Paper presented at SOFC Society of Japan Meeting on Present and Future SOFC Technology and Systems, Tokyo, Japan, 24–25 September 2002.
- [23] D. Ghosh, in *Proceedings of the Fifth European SOFC Forum*, ed. J. Huijsmans, Oberrohrdorf, Switzerland, 2002, p. 453.
- [24] N. Minh, A. Anumakonda, B. Chung, R. Doshi, J. Ferrall, J. Guan, G. Leer,

- K. Montgomery, E. Ong and J. Yamanis, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 67.
- [25] S. C. Singhal, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV95-1, 1993, pp. 195–207.
- [26] S. C. Singhal, *MRS Bulletin*, March 2000, pp. 16–21.
- [27] A. O. Isenberg, in *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, eds. J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan and F. G. Will, The Electrochemical Society Proceedings, Princeton, NJ, PV77-6, 1977, p. 572.
- [28] U. B. Pal and S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 2937.
- [29] L. J. H. Kuo, S. D. Vora and S. C. Singhal, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 589.
- [30] M. Aizawa, M. Kuroishi, H. Takeuchi, H. Tajiri and T. Nakayama, in *1998 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, 1998, pp. 270–274.
- [31] T. Nakayama, H. Tajiri, K. Hiwatashi, H. Nishiyama, S. Kojima, M. Aizawa, K. Eguchi and H. Arai, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 187.
- [32] M. Aizawa, M. Kuroishi, A. Ueno, H. Tajiri, T. Nakayama, K. Eguchi and H. Arai, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 330.
- [33] M. Kuroishi, S. Furuya, K. Hiwatashi, K. Omoshiki, A. Ueno and M. Aizawa, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 88.
- [34] H. Takeuchi, A. Ueno, M. Kuroishi, S. Aikawa and T. Abe, in *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2003-07, 2003, p. 70.
- [35] J. Iritani, K. Kougami, N. Komiyama, K. Nagata, K. Ikeda and K. Tomida, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 63.
- [36] S. C. Singhal, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 305–313.
- [37] R. A. George, in *Proceedings of the Third Annual Solid State Energy Conversion Alliance (SECA) Workshop*, Washington, DC, 2002.
- [38] K. Kendall, in *Proceedings of the International Forum on Fine Ceramics*, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya, 1992, pp. 143–148.
- [39] M. Kendall, *Tubular cells: a novel SOFC design*, Final Year Project Report, Middlesex University, July 1993.
- [40] K. Kendall, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, eds. S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993, pp. 813–821.

- [41] K. Kendall and G. Sales, in *Proceedings of the 2nd International Conference on Ceramics in Energy Applications*, Institute of Energy, London, 1994, pp. 55–63.
- [42] W. Price and K. Kendall, in *Proceedings of the 1st European SOFC Forum*, ed. U. Bossel, Switzerland, 1994, pp. 757–766.
- [43] K. Kendall and M. Prica, in *Proceedings of the 1st European SOFC Forum*, ed. U. Bossel, Switzerland, 1994, pp. 163–170.
- [44] K. Kendall, International Patent Publication No WO 94/22178 (1994).
- [45] K. Kendall, E. Wright and A. Golds, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, pp. 229–235.
- [46] K. Kendall and I. Kilbride, International Patent Publication No WO 97/48144 (1997).
- [47] V. Kozhukarov, M. Machkova, M. Ivanova and N. Brashkova, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 244–253.
- [48] H. Mobius *et al.*, US Patent 3,377,203 (1968).
- [49] P. Sarkar and H. Rho, in *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2003-07, 2003, pp. 135–138.
- [50] C. M. Finnerty, G. A. Tompsett, K. Kendall and R. M. Ormerod, *J. Power Sources*, **86** (2000) 459–463.
- [51] W. H. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1981) 19.
- [52] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983) 396.
- [53] N. McN. Alford, J. D. Birchall and K. Kendall, *Nature*, **330** (1987) 51.
- [54] K. Kendall, *Molecular Adhesion and its Applications*, Kluwer Academic, New York, 2001.
- [55] K. Kendall, *Powder Technol.*, **58** (1989) 151.
- [56] C. Bagger, in *1992 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, 1992.
- [57] M. Prica, K. Kendall and S. Markland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 541–548.
- [58] K. Kendall, C. M. Finnerty, G. A. Tompsett, P. Windibank and N. Coe, *Electrochemistry*, **68** (2000) 403–406.
- [59] Z. Liang, Coextrusion of multilayer tubes, PhD thesis, University of Birmingham (1999), Ch. 8.
- [60] T. Longstaff, Masters thesis, Keele University (1996).
- [61] M. Prica, T. Alston and K. Kendall, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 619.
- [62] K. Kendall, R. Copcutt, M. Palin and I. Kilbride, in *European Fuel Cell Group Newsletter* (1996).

- 
- [63] G. J. Saunders and K. Kendall, in *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2003-07, 2003, pp. 1305–1314.
  - [64] G. J. Saunders and K. Kendall, *J. Power Sources*, **106** (2002) 258.
  - [65] K. Kendall, C. M. Finnerty, G. Saunders and J. T. Chung, *J. Power Sources*, **106** (2002) 323.

## 第 9 章 电极极化

Ellen Ivers-Tiffée 和 Anil V. Virkar

### 术语

$\Delta G$	Gibbs 自由能变
$p_i$	物质 $i$ 分压
$F$	Farady 常量
$\Phi$	静电势
$N_A$	Avogadro 常量
$j_i$	物质 $i$ 流量
$E$	Nernst 电势
$\eta$	过电势或过电位
$R$	摩尔气体常量
$R_{ct}$	电荷迁移电阻
$R_p$	极化电阻
$\rho_i$	物质 $i$ 迁移的材料电阻率
$D_{i,j}$	$i$ - $j$ 二元扩散系数
$D_{c(eff)}$	阴极有效气体扩散系数
$D_{a(eff)}$	阳极有效气体扩散系数
$V_v$	体积孔隙率
$k_{exc}$	表面交换系数
$Z(\omega)$	角频率为 $\omega$ 时的阻抗
$B(\omega)$	导纳虚部
$G(\omega)$	导纳实部
$l_a$	阳极厚度
$l_c$	阴极厚度
$l_e$	电解质厚度
$i_o$	交换电流密度
$i_{as}$	阳极极限电流密度
$i_{cs}$	阴极极限电流密度
$l_{TPB}$ 或 $l_{tpb}$	三相界面长度
$\beta$	对称因子迁移系数

$k_{\text{ads}}$	吸附速率常数
$k_{\text{des}}$	解吸速率常数
$k_{\text{red}}$	还原速率常数
$k_{\text{ox}}$	氧化速率常数

## 9.1 引言

极化是一种电压降或过电势,它是电流密度的函数。在一定的电流流过电池时,根据出现的现象不同,将极化分类。主要的极化有三类:①欧姆极化或欧姆损耗;②浓差极化;③活化极化。本章定义和讨论了这些极化,并描述了它们的测试方法。

SOFC 通常在 600℃以上工作,工作温度的范围通常为 800~1000℃。由于在高温下运行,可以使用碳氢化合物作燃料,碳氢化合物被处理成  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  混合物与燃料中适量的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  一起,来防止积炭。因此,SOFC 中除了  $\text{H}_2$  外也可以用  $\text{CO}$  作为燃料。SOFC 中,混合燃料的主要成分仍然是  $\text{H}_2$ 。基于上述原因,为了简化,本章中大部分是基于氢气作燃料,氧气(空气)作氧化剂来进行探讨的。

SOFC 中的总反应是  $\text{H}_2$  氧化生成  $\text{H}_2\text{O}$ ,即



在开路条件下,随着氧离子均衡贯穿于氧离子导电电解质中,在阳极和阴极之间产生了一个电压差,即 Nernst 电势  $E$ 。它与反应的净自由能变  $\Delta G$  有关, $\Delta G$  遵循以下关系<sup>[1,2]</sup>

$$\Delta G = -nFE = -2FE \quad (1)$$

式中, $n$  表示参与反应的电子数。Nernst 电势  $E$ ,是开路电压(OCV),根据各种分压可以求出<sup>[1,2]</sup>

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{a}}}{p_{\text{H}_2}^{\text{a}} p_{\text{O}_2}^{\text{c} 1/2}} \right) = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{c}} p_{\text{H}_2}^{\text{a} 2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{a} 2}} \right) \quad (2)$$

式中, $p_{\text{O}_2}^{\text{c}}$  是阴极气中的氧分压; $p_{\text{H}_2}^{\text{a}}$  和  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{a}}$  分别是阳极气中  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分压; $R$  是摩尔气体常量; $F$  是 Farady 常量; $T$  是热力学温度。

在下面的讨论中,不考虑局部电流密度,假设各物质分压,即  $p_{\text{O}_2}^{\text{c}}$ 、 $p_{\text{H}_2}^{\text{a}}$ 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{a}}$ ,在电极外是固定的。因此,Nernst 电势  $E$  不是电流密度的函数。这种假设只在燃料和氧化气流率足够高的条件下有效,因为,这时阳极和阴极外的燃料和氧化气组成几乎是不变的。反之,开路电压(OCV)本身应当作为电流密度的函数来处理。假设阳极和阴极各自的气腔为连续搅拌箱式反应器,这样就可以估计出  $E$  随电流密度的变化情况。图 9.1 给出了一个典型电池电压随电流密度变化的极化曲线示

意图,其中  $E$  是电流密度的函数。

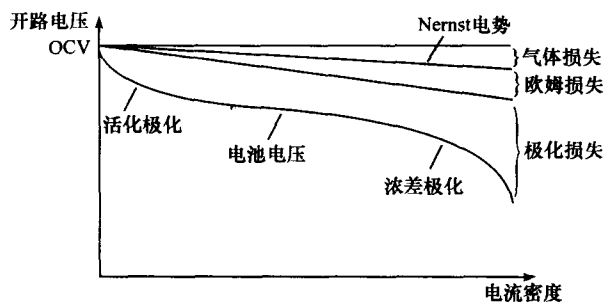


图 9.1 各种极化影响的电压与电流密度关系的示意图

在低电流密度时,通常以活化极化为主;高电流密度时,以浓差极化为主;反应物向电解质/电极界面迁移成为电池反应的控制因素

式(1)也给出了由等式  $w_{\max} = 2FE = -\Delta G$  推出的电功最大可能值<sup>[1]</sup>。但是,在接近平衡时实现此功的速率基本上为零,这是因为在开路电压下流过电池的电流为零。当外电路连接负载时,就有一个有限的、非零电流流过电路,此过程是不可逆的。在给定的电流密度  $i$  时,开路电压  $E$  部分代表了以热效应方式表现的损失。假如通过外部负载电压为  $V(i)$ ,电压损失为  $\eta(i)$ ,那么

$$E = V(i) + \eta(i) \quad (3)$$

如果气流速率很高,那么  $E$  为固定值。反之, $E$  将是电流密度的函数;因此

$$E(i) = V(i) + \eta(i) \quad (4)$$

$E - E(i)$  的差值可以通过电极腔内气相组成的变化来测量。这个差值反映了电池性能的整体状态。电压损失  $\eta(i)$  是极化或过电势,为电流密度的函数;它包括很多项,这些项与一定电流下电池中出现的各种现象有关。不同的极化包括:①欧姆极化;②浓差极化;③活化极化。这些将在下面几节中一一介绍。

## 9.2 欧姆极化<sup>①</sup>

所有物质(当然,除了超导体)在电荷迁移时都会产生电阻,我们可用最简单的欧姆定律来描述它。根据材料的电阻率,可以把电压降和电流密度描述为近似的线性关系。因此氧离子在电解质中的传输由电解质的离子电阻率决定。类似地,电子(或电子空穴)在电极(阴极和阳极)中的传输也由它们相应的电子电阻率决定(并且由孔隙率和可能存在的第二种绝缘相修正)。由于欧姆电阻的存在,在一个

① 术语“欧姆极化”通常表示为“欧姆损耗”,是总电压损失的一部分,  $\eta(i)$ 。因此,尽管两个术语都通用,但这里用欧姆极化。



给定的电流密度下,就会产生一个电压损失  $\eta_{\text{ohm}}$ , 公式如下

$$\eta_{\text{ohm}} = (\rho_e l_e + \rho_c l_c + \rho_a l_a + R_{\text{contact}}) i \quad (5)$$

式中,  $\rho_e$ 、 $\rho_c$  和  $\rho_a$  分别是电解质、阴极和阳极的电阻率;  $l_e$ 、 $l_c$  和  $l_a$  分别是电解质、阴极和阳极的厚度;  $R_{\text{contact}}$  是各种可能的接触电阻。欧姆极化可以用一个等效电路来描述, 该电路由一个电容值几乎为零的电容和简单电阻并联组成。因此, 它的响应时间基本是零, 即它是瞬时的。然而实际上, 响应时间非常短, 但并不为零。可以用电流中断来测定快速响应。

在大多数 SOFC 中, 由于电解质(例如, 氧化钇稳定氧化锆 YSZ)的离子电阻率远大于阴极(如: Sr 掺杂  $\text{LaMnO}_3$ , 即 LSM)和阳极(如: Ni+YSZ 金属陶瓷)的电子电阻率, 所以电压降  $\eta_{\text{ohm}}$  主要来源于电解质。例如: YSZ 在  $800^\circ\text{C}$  的离子电阻率约为  $50\Omega \cdot \text{cm}$ ; 然而, LSM 电子电阻率约为  $10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$ , Ni+YSZ 金属陶瓷的电子电阻率在  $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$  量级。因此, 欧姆极化主要来源于电解质, 特别是厚的电解质支撑的电池。近来人们开始转向研究电极支撑电池, 其中电解质厚度只有  $5\sim 30\mu\text{m}$ , 减小了欧姆极化。而且, 使用更高电导率的电解质材料, 如掺杂氧化铈和镓酸镧等, 大大地降低了欧姆极化。

虽然其他材料发展很快, 但是本章主要讨论传统材料制备的电池, 如 YSZ 电解质, Ni+YSZ 阳极和 LSM+YSZ 阴极。但是, 在不同的电池设计中, 阳极支撑、阴极支撑和电解质支撑, 各种极化的贡献是大相径庭的。在电极支撑电池中, 由于电解质层很薄(通常是  $10\mu\text{m}$ ), 欧姆极化最小; 而电解质支撑电池, 欧姆极化最大。因此, 阳极支撑电池表现出更好的性能。

### 9.3 浓差极化

在燃料电池中, 反应物是气体; 阳极  $\text{H}_2$  (或  $\text{H}_2 + \text{CO}$ ), 阴极  $\text{O}_2$ 。在阳极,  $\text{H}_2$  (或  $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) 燃料气通过多孔阳极到达(或接近)阳极/电解质界面。氢气(或  $\text{H}_2 + \text{CO}$ )与穿过电解质的氧离子在或接近阳极/电解质界面处反应生成  $\text{H}_2\text{O}$  (或  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ), 释放电子, 通过外电路传输到阴极。生成的  $\text{H}_2\text{O}$  (或  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) 必须从电解质/阳极界面导出, 穿过多孔阳极进入燃料气流。调整合适的电荷平衡/质量平衡参数, 使  $\text{H}_2$  (或  $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) 和  $\text{H}_2\text{O}$  (或  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) 的传输与通过电池的净电流保持一致。在稳态下, 遵循以下方程

$$|j_{\text{H}_2}| + |j_{\text{CO}}| = |j_{\text{H}_2\text{O}}| + |j_{\text{CO}_2}| = 2|j_{\text{O}_2}| = \frac{iN_A}{2F} \quad (6)$$

式中,  $j_{\text{H}_2}$  和  $j_{\text{CO}}$  分别为氢气和一氧化碳通过多孔阳极到达阳极/电解质界面的流量;  $j_{\text{H}_2\text{O}}$  和  $j_{\text{CO}_2}$  分别为水蒸气和二氧化碳通过多孔阳极, 离开阳极/电解质界面的流量;  $j_{\text{O}_2}$  为穿过多孔阴极到达阴极/电解质界面的氧气流量;  $N_A$  为 Avogadro 常量。

为了简化,用纯氢作为燃料来讨论,式(6)简化为

$$|j_{\text{H}_2}| = |j_{\text{H}_2\text{O}}| = 2|j_{\text{O}_2}| = \frac{iN_A}{2F} \quad (7)$$

通过二元扩散通常可以实现气相物质传输,其中有效二元扩散系数是基本二元扩散系数  $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$  的函数,也是阳极显微结构参数的函数<sup>[3,4]</sup>。在很小孔隙尺寸的电极显微结构中,可能存在 Knudsen 扩散、吸附/解吸和表面扩散的效应。在给定的电流密度下,气相物质穿过阳极的实际阻力,反映为“电压损失”。这种极化损失称为浓差极化  $\eta_{\text{conc}}^a$ ,它是以下几个参数的函数:

$$\eta_{\text{conc}}^a = f(D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}, \text{显微结构}, \text{分压}, \text{电流密度}) \quad (8)$$

式中,  $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$  是二元  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$  扩散系数。这里假设 Knudsen 扩散、吸附/解吸和表面扩散的效应忽略不计,  $\eta_{\text{conc}}^a$  随电流密度增加而增加,但不是线性关系。可以用一个简单的等效电路来描述其过程,采用熟知的 Warburg 电路(Warburg element),该电路由许多电阻和电容组成<sup>[5]</sup>。电容的存在使得响应时间或时间常数不为零。由于响应时间的因变量并未在动力学第一定律中描述,所以不能把响应时间看作是一个时间常数。不过可以根据电极厚度、电极显微结构和典型的扩散系数来定义一个特征时间。

根据实际的测量参数,可获得阳极浓差极化的解析表达式,显然,该表达式为一系列参数的函数。其中重要的参数之一为阳极极限电流密度,极限电流密度是在阳极/电解质界面处燃料分压(例如  $\text{H}_2$ )接近为零时的电流密度,此时电池的燃料严重不足。假如在运行过程中出现了这种情况,电压就会骤降至零。阳极极限电流密度  $i_{\text{as}}$  由下式<sup>[6]</sup>给出

$$i_{\text{as}} = \frac{2Fp_{\text{H}_2}^a D_{\text{a(eff)}}}{RTl_a} \quad (9)$$

式中,  $D_{\text{a(eff)}}$  为通过阳极的气体有效扩散系数;  $l_a$  为阳极厚度。有效阳极扩散系数包括相关组分即  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的二元扩散系数  $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ ; 孔隙体积分数  $V_{\text{V(a)}}$  和曲折因子  $\tau_a$ <sup>[3,4]</sup>。假如燃料包括碳氢化合物,必须考虑气体扩散的多组分特性。曲折因子是通过阳极发生扩散的曲折特性的度量。在极细的显微结构中,曲折特性作为一种表观参数应包括 Knudsen 扩散效应、表面扩散和吸收/解吸的可能效应。那么阳极浓差极化可以表达如下

$$\eta_{\text{conc}}^a = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{as}}}\right) + \frac{RT}{2F} \left(1 + \frac{p_{\text{H}_2}^a i}{p_{\text{H}_2\text{O}}^a i_{\text{as}}}\right) \quad (10)$$

由方程可知,当电流密度接近阳极极限电流密度,即当  $i \rightarrow i_{\text{as}}$ , 第一相接近于无穷大。  $\eta_{\text{conc}}^a$  的最大值受开路电压限制。因此,可得到的最大电流密度往往要小于  $i_{\text{as}}$ 。在式(10)中的各参数与阳极浓差极化的关系可以定性描述如下:从宏观和显

微结构参数角度看,孔隙体积分数越低,曲折因子越大,阳极越厚,  $\eta_{\text{conc}}^{\text{a}}$  越大。从燃料气组成来看,氢气分压  $p_{\text{H}_2}^{\text{a}}$  越低,  $\eta_{\text{conc}}^{\text{a}}$  越大。温度与  $\eta_{\text{conc}}^{\text{a}}$  关系相当复杂。可以看出  $i_{\text{as}} \propto T^{1/2}$ , 由于  $D_{\text{a(eff)}} \propto T^{3/2}$ , 也就是说随着温度降低,  $\eta_{\text{conc}}^{\text{a}}$  增大。而在方程(10)中  $\eta_{\text{conc}}^{\text{a}}$  与温度呈线性关系,也就是说  $\eta_{\text{conc}}^{\text{a}}$  随温度降低而下降。通常,  $\eta_{\text{conc}}^{\text{a}}$  并不完全是温度的函数。

如前所述,在动力学第一定律中没有描述气体在多孔电极中的传导过程;不过特征时间常数可近似表示为

$$t_{\text{characteristic}} \sim \frac{l_{\text{a}}^2}{D_{\text{a(eff)}}} \quad (11)$$

对于一个典型的阳极支撑电池,  $l_{\text{a}}$  在 0.5~1mm 之间,  $D_{\text{a(eff)}}$  在约 0.1cm<sup>2</sup>/s 到约 0.5cm<sup>2</sup>/s 之间。因此,相应的特征时间在几毫秒到几十分之一秒量级。根据测得的电池性能,估算的曲折因子大致范围在约 5 或 6 到高达 15~20。根据分子迁移的几何路线,估算的曲折因子通常小于 5 或 6。因此根据电池性能估计出的曲折因子数值不能仅仅根据几何因素来描述;其他因素如 Knudsen 扩散、吸附和表面扩散等可能也起到了一定作用。但是,需要强调的是,确实在很多其他情况下,特别是气体通过低孔隙率和小孔隙尺寸的多孔体时<sup>[7]</sup>,都检测到了很高的曲折因子。尽管说高的曲折因子不能仅仅通过几何尺寸判断,但是在描述浓差极化时,它仍然是一个有用的参数。

类似地,阴极为的浓差极化与通过多孔阴极的 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 有关。氧化气流中通过阴极到达阴极/电解质界面的 O<sub>2</sub> 净流量与净电流密度成线性比例。这样的话,气体传输也是基本二元扩散系数  $D_{\text{O}_2\text{-N}_2}$  和阴极显微结构的函数。气体传输通过阴极所受到的阻力反映为电压损失。这种极化损失称为阴极浓差极化  $\eta_{\text{conc}}^{\text{c}}$ ,

$$\eta_{\text{conc}}^{\text{c}} = f(D_{\text{O}_2\text{-N}_2}, \text{显微结构, 分压, 电流密度}) \quad (12)$$

$\eta_{\text{conc}}^{\text{c}}$  随电流密度的增加而增加,但不是线性关系。时间常数或响应时间是扩散系数和特征扩散距离的函数,因此,响应时间是不为零的有限值。类似于阳极,对于阴极的特征时间也符合以下关系

$$t_{\text{characteristic}} \sim \frac{l_{\text{c}}^2}{D_{\text{c(eff)}}} \quad (13)$$

式中,  $D_{\text{c(eff)}}$  为通过阴极的气体有效扩散系数;  $l_{\text{c}}$  为阴极厚度。对于阳极支撑的电池,阴极厚度约为 200 $\mu\text{m}$ ,有效阴极扩散系数  $D_{\text{c(eff)}}$  约为 0.05cm<sup>2</sup>/s,特征时间约为 8ms,也就是说在毫秒范围内。根据实际可测的参数,可获得阴极浓差极化的解析表达式,显然该表达式是一系列参数的函数。与阳极一样,其中重要参数之一为阴极极限电流密度,极限电流密度是在阴极/电解质界面处氧化剂分压(例如 O<sub>2</sub> 分压)接近为零时的电流密度,此时电池处于缺氧状态。与其他条件综合考虑,这种现象在电池运行中是不会出现的。但是,假如这种现象在运行中出现,电压就会骤

降为零。这时阴极极限电流密度就可以表示如下

$$i_{cs} = \frac{4Fp_{O_2}^{\circ} D_{c(eff)}}{\left(\frac{p-p_{O_2}^{\circ}}{p}\right)RTl_c} \quad (14)$$

有效阴极扩散系数包括相关物质的二元扩散系数  $D_{O_2-N_2}$ , 阴极处孔隙的体积分数  $V_{V(c)}$  和曲折因子  $\tau_c$ 。根据电流密度  $i$  和阴极极限电流密度  $i_{as}$ , 阴极浓差极化可以表示如下

$$\eta_{conc}^c = -\frac{RT}{4F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{cs}}\right) \quad (15)$$

比较阴极和阳极厚度和显微结构, 阳极浓差极化通常要低于阴极浓差极化, 具体原因有二: (1) 由于  $H_2$  的分子质量比其他分子都小,  $H_2-H_2O$  的二元扩散系数  $D_{H_2-H_2O}$  ① 大约是  $O_2-N_2$  二元扩散系数  $D_{O_2-N_2}$  的 4~5 倍; (2) 在燃料气侧  $H_2$  的典型分压  $p_{H_2}^a$  远大于氧化气侧氧气的典型分压  $p_{O_2}^a$ 。因此, 比较阴、阳极的厚度和显微结构, 阳极极限电流密度远远大于阴极的极限电流密度, 即  $i_{as} \gg i_{cs}$ 。实际上, 在电极支撑电池中, 一侧电极厚度远大于另一侧电极。在阳极支撑电池的结构中, 阳极厚度远大于阴极厚度, 即  $l_a \gg l_c$ , 这种情况下, 通常是  $i_{cs} > i_{as}$ 。但是即使是阳极支撑结构, 阴极浓差极化与阳极浓差极化通常相当。图 9.2 给出了在  $50\mu m$  厚的阴极中掺入不同量的碳产生不同孔隙率时, 估算的阴极浓差极化与电流密度的函数关系<sup>[8]</sup>。估算的浓差极化中相应多孔阴极的有效扩散系数通过实验测得。

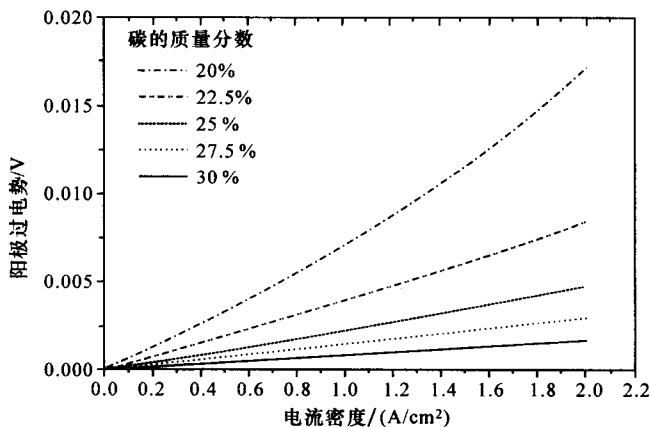


图 9.2  $50\mu m$  厚阴极不同孔隙率时估算的  
阴极浓差极化与电流密度关系<sup>[8]</sup>  
孔隙率范围在约 15% 到约 43%

① 或是  $H_2-CO(D_{H_2-CO})$  和  $H_2-CO_2(D_{H_2-CO_2})$  的扩散系数。

类似地,对几种阳极有效扩散系数可通过式(10) 绘出阳极浓差极化曲线。实际上,燃料气几乎都是重整过(至少是部分重整)的碳氢化合物。因此,必须考虑内部重整、转移反应以及多元化合物的传输。

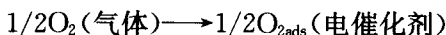
燃料中气态氢的存在使得气体传输更容易,然而,即使是有 CO 和 CO<sub>2</sub> 存在时,阳极浓差极化也会逐渐降低。当纯氢作为燃料,阳极厚度在约 1mm 量级,供给新鲜燃料, $i_{as}$  在 800℃ 时可达 5A/cm<sup>2</sup> 甚至更高。因此可制备相对较厚的阳极支撑电池,而不会过度地增大浓差极化。这是阳极支撑结构优于其他结构的主要原因之一。但是,应该对阴极支撑结构电池研究予以更多关注,以确保阴极浓差极化不会制约电池性能。

## 9.4 活化极化

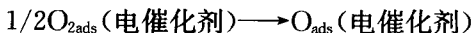
作为基本步骤,电极反应涉及电荷转移,也就是中性物质转化为离子,或者离子转化为中性物质。两个反应均包含电子转移。在阴极,电荷转移反应包含氧分子转化为氧离子。固态电化学装置中电极可能是纯电子电导,或离子与电子电导,就是所谓的混合离子-电子电导(MIEC)。另外,电极可以是单相物质,也可以是混合物。为了便于解释,下面用一个单相纯电子电导电极来研究整个阴极反应。

氧还原反应是一个多步反应过程,通常包括几个平行的反应。由于多步反应的存在,研究者们对实际运行条件下,SOFC 阴极基元反应还不能完全理解。因此,尽管已经提出了大量的氧还原反应机理,但事实上还没有任何一个是被公认可靠的<sup>[9~20]</sup>。这也是由于反应机理确实与材料及其微观形貌有关。虽然说由于一系列步骤存在,通常很难分离出一个单独的速率控制步骤,但是通过现象学框架对整个过程进行描述还是可能的。以下描述了在一个可能的反应框架中,有可能的反应步骤;要强调的是下面只是反应步骤的一般顺序,而并不是反应示例的确定顺序。

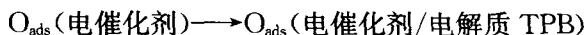
(1) 氧分子在电子导体表面吸附<sup>①</sup>,电子导体也就是电催化剂。



(2) 吸附的氧分子分解为吸附的氧原子。

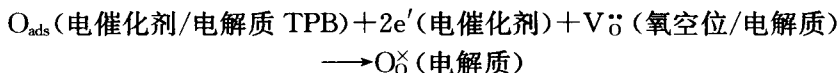


(3) 吸附的氧原子表面扩散到电催化剂(例如 LSM)-电解质(例如 YSZ)-气相的三相界面(TPB)上。



① 在电解质 YSZ 表面上也可以发生氧分子的表面吸附,紧跟着分解为氧原子,再表面扩散到三相界面。

(4) 氧原子与外电路传输来的电子结合形成氧离子进入电解质。



这里使用了 Kroger-Vink 符号。以上过程的核心是在 TPB 或其附近发生电荷迁移反应;阴极极化的 $^{18}\text{O}$ 原位交换试验和随后的二次离子质谱仪分析表明,电荷迁移反应在 TPB 处发生<sup>[19]</sup>。上述反应中可能出现几种变化,例如,在电催化剂表面发生电荷迁移反应形成氧离子,然后氧离子表面扩散到 TPB 界面,复合进入 TPB 处的固体电解质,或者氧离子在电解质表面进一步扩散,与距 TPB 一定距离的电解质结合。因此,存在多种可能性,即在净电荷迁移反应中,有很多可能的平行反应。为了分析各种反应步骤使用连续统模型进行实验研究<sup>[15,17,20,21]</sup>;在这些研究中使用稳态电流-电压性能测试和电化学阻抗谱等实验方法。文献[14,20,22,23]中,报道了在 $\text{La}_{1-x}(\text{Sr},\text{Ca})_x\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 阴极,TPB 的重要性。这些研究表明,采用这些材料作阴极时,氧还原主要发生在 TPB 界面。但是,在实际较高过电势下,也有关于氧在 $\text{La}_{1-x}(\text{Sr},\text{Ca})_x\text{MnO}_3$ 中大量传导的报道<sup>[9]</sup>。即使采用了名义上类似的电极材料,文献中却提出了多种反应机理。由于电极过程与形态紧密联系,这些说法明显缺乏一致性,并且,目前对基本机理的理解还不够完全。考虑到在三维多孔体系中电流及电势的分布和可能的反应区都与微观结构、第二相存在和界面处杂质有关系,很明显要用一个简单、统一的反应机理来解释是不现实的。但是这很大程度上是由于缺乏对电极微观结构的定量表征,以及缺乏微观结构与阴极性能之间的定量分析。这种定量研究只在少数几篇报道中见过,如 Zhao<sup>[24]</sup>和 Weber<sup>[25]</sup>等的研究。

上述式(1)~(4)描述了一系列可能的步骤,在最简单的模型中,最慢的步骤便是速率控制步骤<sup>①</sup>。假定其余步骤接近平衡。上述步骤中大多具有热力学活性。阴极反应速率直接与净电流密度成比例,或更确切地说,净电流密度与阴极反应速率成比例关系。与反应速率或电流有关的是活化极化或过电势引起的电压损失,由反应的热活性导出。除了在很低电流密度下,阴极活化极化 $\eta_{\text{act}}^{\text{c}}$ 与电流密度的关系通常是非线性的

$$\eta_{\text{act}}^{\text{c}} = f(\text{材料性能,微观结构,温度,气氛,电流密度}) \quad (16)$$

现象学理论中给出了电流密度与 $\eta_{\text{act}}^{\text{c}}$ 的定量关系,即著名的 Butler-Volmer 方程<sup>[2,26]</sup>:

$$i = i_0^{\text{c}} \left\{ \exp\left(\frac{\beta z F \eta_{\text{act}}^{\text{c}}}{RT}\right) - \exp\left[-\frac{(1-\beta) z F \eta_{\text{act}}^{\text{c}}}{RT}\right] \right\} \quad (17)$$

① 需要强调的是存在一个单一的速率控制步骤是不必要的。假如两步或多步反应表现出类似的动力学能垒,很可能所谓的速率控制步骤与给定参数(例如,氧分压)的简单依赖关系将不能反映整体测量效果。也就是说,有不只一步的反应远离平衡态。此时数据的分析相当困难。

式中,  $\beta$  是一个无量纲正数, 小于 1 (对于一步电荷迁移过程), 称其为迁移系数;  $i_0^c$  为交换电流密度。  $\eta_{\text{act}}^c$  与  $i$  的关系是非线性的和隐含的, 也就是说,  $\eta_{\text{act}}^c$  作为电流密度的函数并不确定。相反, 方程给出了给定  $\eta_{\text{act}}^c$  下的净电流密度。但是 Butler-Volmer 方程的极限形式可以将  $\eta_{\text{act}}^c$  表示为电流密度  $i$  的函数。低电流密度和高电流密度的形式表示如下。

在低电流密度极限情况下,  $\left| \frac{\beta z F \eta_{\text{act}}^c}{RT} \right| \ll 1$  和  $\left| \frac{(1-\beta) z F \eta_{\text{act}}^c}{RT} \right| \ll 1$  是可能的。在这种情况下, Butler-Volmer 方程可简写为

$$i \approx i_0^c \left| \frac{z F \eta_{\text{act}}^c}{RT} \right| \quad (18)$$

或 
$$\left| \eta_{\text{act}}^c \right| \approx \frac{RT}{z F i_0^c} i \quad (19)$$

式中,  $RT/z F i_0^c$  项具有面电阻的单位  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 也称作电荷迁移电阻, 表示为  $R_{\text{ct}}^c$ , 即  $R_{\text{ct}}^c = RT/z F i_0^c$ 。这里值得注意的一点是在低极限电流密度下,  $\eta_{\text{act}}^c$  与电流密度  $i$  的关系是线性的, 并不符合欧姆定律, 这是因为该过程的响应时间长, 是由基础物理过程决定的。在最简单的情况中, 电荷迁移过程可描述为并联的 R-C 电路, 时间常数为 RC。因此, 在 DC 测试中, 反映不出其电容部分。同时, 在电流中断试验中, 界面上的电压降通常并不能与其他和时间有关的阻抗分离。但是, 在频率响应的测试中可以估算 C 和 R 的值。这一部分在后面将做讨论。

在  $\eta_{\text{act}}^c$  作为电流密度函数的实验测量中 (特别是在低电流密度区), 允许估算  $R_{\text{ct}}^c$  或  $i_0^c$ 。  $i_0^c$  作为电荷转移过程的速率测量值, 是由材料性质、微观结构、温度和所处气氛决定的。

在高电流密度区,  $\left| \frac{\beta z F \eta_{\text{act}}^c}{RT} \right| \gg 1$ , Butler-Volmer 方程可近似为

$$\eta_{\text{act}}^c \approx \frac{RT}{\beta z F} \ln i_0^c - \frac{RT}{\beta z F} \ln i \approx a + b \ln i \quad (20)$$

即 Tafel 方程<sup>[2, 26]</sup>。通过大量的液态电化学的研究得出上述描述活化极化的方程。这些方程也经常用在描述固态电化学中的活化极化。在液态电化学中, 电荷迁移过程主要发生在整个液态电解质/固态电极界面上。但是在气相存在的固态电化学中, 这种电荷迁移过程既可以包括三相也可以包括二相: 三相是电解质、电极 (电催化剂) 和气相, 这时电极是纯电子电导的或两相 MIEC; 两相是单相的 MIEC 电极和气相, 这时电极是单相 MIEC。如果离子传导受电解质限制, 电子通过电催化剂, 电子传输受到催化剂的限制, 气相传输受到空隙的限制, 那么电荷迁移反应将在三相交界的三相界面 (TPB) 或其附近发生。TPB 是以沿着电解质表面的一条线来定义的, 以  $\text{cm}/\text{cm}^2$  或  $\text{cm}^{-1}$  作为量纲。这就表明, 除诸如电催化剂

的电催化活性和反应物分压(如,氧气)的基础物理参数外,TPB 长度也影响电极动力学。那么交换电流密度  $i_0^c$  则由电极微观结构决定,如电解质表面单位面积上电催化剂微粒的数量和大小。因此,有以下关系

$$i_0^c = f(\text{TPB, 环境中的氧分压, 电解质中的氧空位浓度, 电解质中的氧空位迁移率, 电催化剂中的电子浓度, 温度}) \quad (21)$$

图 9.3(a)中给出了这种电荷迁移反应的示意图。另一方面,在单相 MIEC 电极中,电荷迁移反应并不受线性特征(例如,TPB)限制,而是可以在整个电极/气相界面上反应。这样,交换电流密度为

$$i_0^c = f(\text{氧分压, MIEC 中的氧空位浓度, MIEC 中的氧空位迁移率, MIEC 中的电子缺陷浓度, 温度}) \quad (22)$$

图 9.3(b)是这种电荷迁移反应的示意图。就单相而言,基本的电子电导阴极材料是值得关注的,而大部分报道是关于 LSM 的。因此,当在 YSZ 上使用多孔 LSM 层时,电荷迁移反应被限制在 LSM/YSZ 界面上的 TPB 长度内。

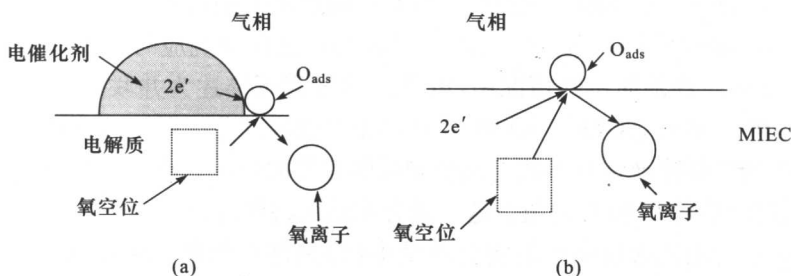


图 9.3 可能的电荷迁移反应示意图

(a) 纯电子电导阴极材料; (b) MIEC 阴极材料

当致密 YSZ 表面涂覆一层多孔 LSM 时,由于不能对 TPB 进行的准确测量,所以不能得到  $R_{ct}^c$  或  $i_0^c$  与 TPB 之间的确切关系。然而可以在数量级上做以下粗略估算。通常来说,对 LSM/YSZ 在  $800^\circ\text{C}$  时,实验测量的  $R_{ct}^c$  数值约为  $2\Omega \cdot \text{cm}^2$  量级。对于约  $1\mu\text{m}$  的 LSM 颗粒,LSM 中孔隙的体积分数约为 50%,TPB 在  $2 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  的数量级上。根据电荷迁移电阻和 TPB 长度,容易定义电荷迁移电阻率  $\rho_{ct}^c$ ,方程如下<sup>[27]</sup>:

$$R_{ct}^c = \frac{\rho_{ct}^c}{l_{\text{TPB}}} \quad (23)$$

那么,  $\rho_{ct}^c$  的近似值约为  $40\,000\Omega \cdot \text{cm}$ 。应用定量显微技术分析 LSM+YSZ 复合电极,并与电池电阻结果进行对比,可以得到  $\rho_{ct}^c$  的估计值<sup>[24]</sup>。  $\rho_{ct}^c$  的估计值在  $50\,000 \sim 100\,000\Omega \cdot \text{cm}$  量级。但是,由于很少测量这种特性,所以,对基本参数  $\rho_{ct}^c$  了解并不多,对任何一组材料,  $\rho_{ct}^c$  确定了电荷迁移过程,与微观结构(例如,



$l_{\text{TPB}}$ ) 无关。然而, 这表明, 使用同种材料, 当电荷迁移电阻由约  $2\Omega \cdot \text{cm}^2$  降低到约  $0.2\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 即下降一个数量级时, LSM 的颗粒尺寸必须由约  $1\mu\text{m}$  降到约  $0.1\mu\text{m}$ 。但这是很难实现的。不过, 如果使用同一粒径的 LSM, 当允许电荷迁移反应从典型的电解质/电极界面很好地扩展到多孔电极一定深度时, 就有可能使整个电荷迁移电阻大幅度下降。如果电极表现出 MIEC 特性, 则可以降低电阻。

根据 MIEC 电极, 下面讨论阴极和阳极活化极化。

### 9.4.1 阴极活化极化

早期 SOFC 阴极的大部分工作是电子电导为主的 Sr 掺杂  $\text{LaMnO}_3$  (LSM)。在电解质支撑或阳极支撑电池中, 电解质 (YSZ) 表面涂覆 (或丝网印刷) LSM 粉末, 高温烧结使阴极键合在电解质上。在实际应用中, LSM 的典型组成为  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.15 \sim 0.25$ 。1000℃ 空气中, 这些材料的氧扩散系数  $D$  在  $10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$  量级, 表面交换系数  $k_{\text{exc}}$  约为  $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ <sup>[28]</sup>, 这种情况下, 整体阴极反应发生在 LSM-YSZ 气相的 TPB 上, 有效 TPB 长度通常  $< 20\,000\text{cm}^{-1}$  (相当于  $1\mu\text{m}$  粒径 LSM 表面 50% 被覆盖)。在 900℃ 以下 TPB 通常是  $< 5000\text{cm}^{-1}$ , 阴极活化极化通常较大, 影响电池性能。现在 SOFC 的研发人员已经认识到了这种局限性, 开始放弃这种方式, 转向单相或复合相的多孔 MIEC 电极。

有效多孔的 MIEC 电极概念并不是新提出的<sup>[29]</sup>。它在液态电化学中已得到广泛的研究。在液态电化学中, 若使用多孔电极, 则电解液会填充电极孔隙。此外, 如果在电极反应中速率控制步骤是电荷迁移的总速率, 那么增加电解液/电极表面积可以提高速率。在整个多孔电极内, 电子电荷迁移出现在两相中——电子通过基体相, 离子通过溶液 (电解液) 相。也就是说, 在多孔电极中, 通过 MIEC 传输电荷。另外, 在孔隙中, 中性反应物通过电解液进行对流和扩散传输。这样, 电极反应主要扩展到电极的孔隙中。在此前提下, 发展了液态电化学的多孔电极理论。通过填充在孔隙中的电解液传输离子和中性物质, 通过多孔电极的固相部分传输电子。在固态电化学中, 类似的多孔电极能够传输离子和电子, 也就是说它必须是 MIEC 材料。在固态电化学类似电极中, 离子和电子通过 MIEC 电极的固相部分传输, 中性 (气体) 物质通过多孔间隙传输<sup>[18, 27, 30]</sup>。

图 9.4 是固态电化学中使用的多孔 MIEC 电极示意图, 其中给出了多种物质的迁移路径。可以从两个角度认识 MIEC 性能: ① 采用单相多孔 MIEC 材料, 如 Sr 掺杂的  $\text{LaCoO}_3$  (LSC); ② 使用混合物, 即电子导体 (如 LSM) 和离子导体 (如 YSZ) 的两相多孔混合物。在混合物即两相混合的情况下, 可以从微观结构量级, 而不是从原子量级, 全面认识 MIEC 性能。在此类复合材料做成的电极中, TPB 贯穿于电极层间, 电化学反应扩展到电极中, 而不只是局限于本身的电

解质/电极界面。在单相 MIEC 电极中,电化学反应可以类似地发生在电极内一定深度。

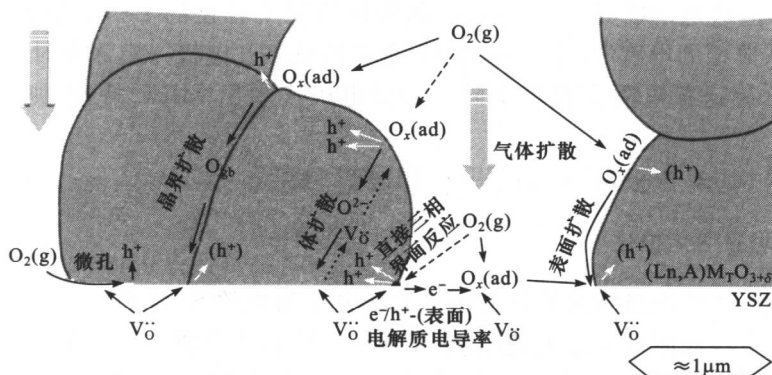


图 9.4 多孔 MIEC 阴极可能的反应路径和对于 SOFC 应用的  
氧还原反应中包含物质的示意图

吸附氧的种类  $O_x(ad)$ :  $O_{2,ad}$ ,  $O_{ad}$ ,  $O_{ad}^-$ ,  $O_{ad}^{2-}$

两种方法各有其优缺点。如果采用单相 MIEC 材料,原则上讲,电化学反应发生在整个多孔表面。但是可能的缺陷是缺陷化学的细致分析要求必须保证有很高的离子电导率和电子电导率,这通常是很难实现的,特别是在氧分压和温度范围很大时。如果使用两相 MIEC 材料,就必须保证两相连续,同时有高的 TPB;也就是说,一相不应完全覆盖其他相。这要求对显微结构要有精确控制。但是,比单相 MIEC 材料优越的是,可以有选择性地混合两种不同的材料,以便分别优化两相的传输性能。本质上讲,采用两个独立相进行离子和电子传输,通过功能分离,具有更好的灵活性。对离子电导部分,可使用多种材料,如 YSZ、掺杂氧化铈、稳定  $Bi_2O_3$ 、LSGM 等;主要的电催化剂如 LSM、Sr 掺杂  $LaFeO_3$  (LSF)、Sr 掺杂  $LaCoO_3$  (LSC) 等。在复合电极中使用 LSC 或 LSF,是基于这些材料本身的 MIEC 特性,虽然它们的电子电导率远大于离子电导率,但是它们提供了氧离子传导的其他途径。

许多学者<sup>[18,27,30~34]</sup>对单相和双相多孔 MIEC 电极材料都进行了理论分析。尽管模型与模型之间有一些差别,但是,多孔 MIEC 电极大致有以下特点:①通过连通的多孔孔隙传递气相(阴极处  $O_2$ 、 $N_2$ ,阳极处  $H_2$ 、 $H_2O$ ),进入或离开反应区。②对于双相 MIEC 材料,电子(或空位)通过电子电导(连续)相传输,氧离子通过离子电导(连续)相传输,在或接近于 TPB 处发生电荷迁移反应。对于单相 MIEC 导体,电子(和/或空位)和氧离子通过单相 MIEC 传输,沿着多孔 MIEC 表面发生

电荷迁移反应<sup>①</sup>。这种情况下,不管是双相还是单相电极,电荷迁移的电化学反应都会从电解质/电极界面扩展到一定深度的电极内部。<sup>③</sup>出现扩展区域除了与电极传输性能有关,还与显微结构有关。通常,显微结构越精细,反应扩展区越小。<sup>④</sup>在电解质附近,以离子电流为主;在电极临界层以外,以电子电流为主。超过临界或极限厚度外,电流从电解质附近的离子电导转向集流器的电子电导。因此,电极在临界层或极限厚度,至少表现出 MIEC 特性。通常,临界层厚度在几微米至几十微米量级。对这一层的叫法有所不同,可以叫电活化层、电催化层或内层。这个区域的显微结构应该是精细的,这种精细结构提高了电化学反应速率(降低活化极化),但是由于 Knudsen 扩散效应和可能存在的吸附/脱附效应,精细结构也有不利的一面,阻碍了气体传输(增大了浓差极化)。临界层的存在表明,电极微观结构在整个电极内不需要是精细的。因此,由电极微观结构梯度引起的整体极化可以最小,在电解质/电极界面附近,电极表现出精细显微结构和 MIEC 特性;在远离界面处,电极表现出大孔径、疏松的微观结构和电子电导特性。

虽然多数模型的基本特征是相似的,但具体所给的模型都有不同的解析式。Tanner 等得出的一些方程,用各种参数描述的复合阴极<sup>[27]</sup>。在低电流密度范围内,Butler-Volmer 方程是线性的,在阴极内层厚度大于临界厚度时,有效电荷迁移或极化电阻(只有活化极化)表达如下<sup>[22]</sup>

$$R_{ct(\text{eff})}^c = R_p^c \approx \sqrt{\frac{R_{ct}^c d \rho_i^c}{(1-V_v^c)}} \quad (24)$$

式中, $d$  是复合 MIEC 阴极中离子导体(如,YSZ)的粒径; $V_v^c$  是阴极内层孔隙率; $\rho_i^c$  是复合阴极中离子导体的离子电阻率(离子电导率的倒数, $1/\sigma_i^c$ )。根据实际测量,从评价复合阴极的极化电阻各参数作用的角度上述方程是很好的例证。在这个方程中, $R_{ct}^c$  与先前的定义是一致的。如果复合阴极中离子导体的粒径  $d$  约为  $1\mu\text{m}$ ,离子电阻率  $\rho_i^c$  约为  $50\Omega \cdot \text{cm}$ ;如果阴极内层孔隙率  $V_v^c$  约为 0.25, $R_{ct}^c$  约为  $2\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,那么有效电荷迁移电阻即极化电阻[用式(24)]约为  $0.12\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,为  $R_{ct}^c$  的 1/16。同样,临界距离  $\lambda_c$  也与各参数有关<sup>[27]</sup>

$$\lambda_c \sim \sqrt{\frac{R_{ct}^c d (1-V_v^c)}{\rho_i^c}} \quad (25)$$

对于上述 LSM+YSZ 复合阴极,选择的参数中,临界阴极内层厚度在约  $17\mu\text{m}$ 。另外,如果阴极只是由 LSM 组成,而且具有同样的微观结构,当 LSM 的离子电阻率为  $10\,000\Omega \cdot \text{cm}$  时, $\lambda_c$  值在  $1\mu\text{m}$  量级。这就表明,如果多孔 MIEC 离子电阻率很高,电荷迁移反应必须限制在确定的阴极/电解质界面上发生。相应的极

① 在单相 MIEC 情况下,可以把反应看作是氧复位(或移出),而不是电荷迁移。

化电阻(由 Tanner 等给出的方程的一般形式决定<sup>[27]</sup>)或有效电荷迁移电阻就一定与  $R_{ct}^c$  相同,或是约  $2\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。也就是说,对单相 LSM 而言,反应区限制在确定的阴极/电解质界面上,极化电阻因 LSM 不是 MIEC(或是离子电导率很低的 MIEC)而很高。

上述讨论和方程表明精细微观结构阴极是很好的。制备这种阴极需要仔细控制微观结构。已经证实典型的高性能阴极颗粒尺寸(复合阴极中阳离子导体的颗粒尺寸)在微米量级。结果表明,使用这种阴极,800℃时极化电阻约小于  $0.1\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。图 9.5 给出了典型的阳极支撑电池 SEM 图像。电解质邻近区域是精细微观结构的阴极和阳极电催化层,这有助于相应的阴极和阳极电化学反应。与这些电催化剂层相接的区域是疏松的微观结构和较大的孔隙率,有利于气体传输。这些区域也表现出更好的电子导电性并作为电流收集区。

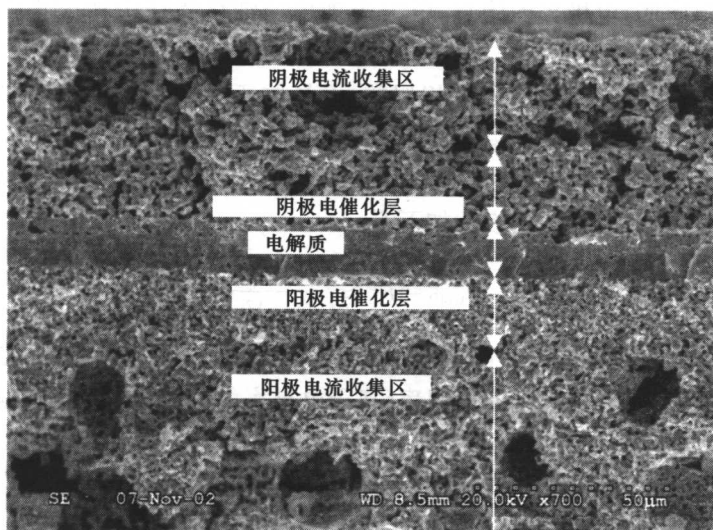


图 9.5 阳极支撑电池断面的 SEM 显微结构

紧邻电解质是具有精细显微结构的阳极和阴极电催化层,以提高电催化活性;  
紧邻电催化层的区域具有更高孔隙率和更疏松的结构,以利于气体传输

也可以通过电解质表面结构化处理使有效电解质表面积显著增大。一种提高活化反应区域数量的可能途径是,在电解质基板上烧结独立的 8YSZ 颗粒,并采用金属有机气相沉积(MOD)方法将一层多孔的电化学活性薄膜阴极覆盖在上述表面上。此外,大孔径 LSM 层用于电流收集和布气。由于三维渗透结构提高了阴极的黏结性(图 9.6)。当通过结构处理抑制分层来确保热循环中电池的长期稳定性时,这种方法可以有效提高功率密度。通过降低操作温度(大约在 1000℃以下),可以采用混合电导的 LSC 薄膜(LSC:  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ )作为阴极,避免了产生二

次相带来的不利影响。这种阴极表现出更高的性能(图 9.7),在运行期限超过 1000h 时,衰减可以忽略,空气中的电流密度为  $0.4\text{ A/cm}^2$ <sup>[35]</sup>。

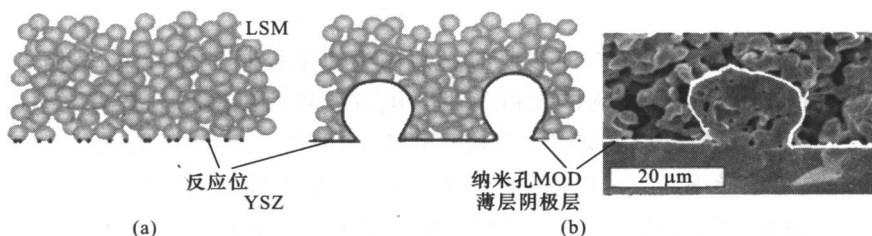


图 9.6 阴极/电解质界面结构

(a) 光滑的电解质表面和限定活性反应位数的标准界面;(b) 带有纳米多孔 MOD 薄膜阴极层的结构化电解质表面,结果强化了反应区,提高了性能和耐久性

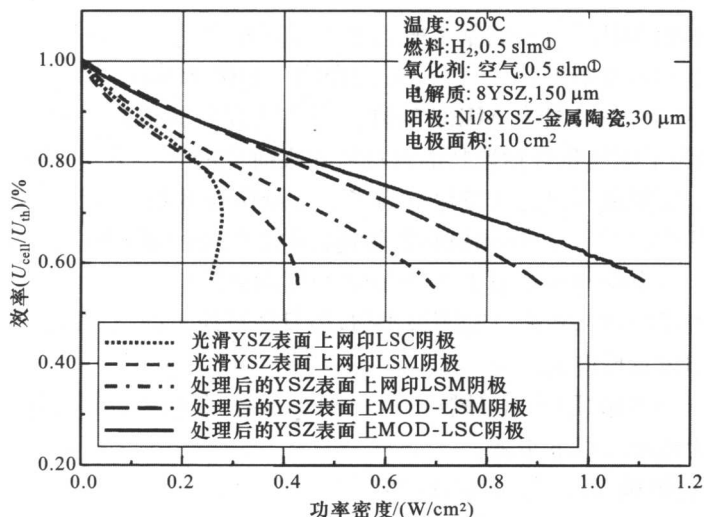


图 9.7 具有不同类型阴极材料和阴极/电解质界面结构电解质支撑单电池的效率与功率密度的关系<sup>[35]</sup>

上述关于整个阴极活化极化材料和结构参数作用的讨论,也适用于复合 MIEC 阴极,包括多孔、两相的电子导体和离子导体连续基体。广而言之,这种结论可以应用在单相 MIEC 阴极中。对于单相 MIEC 钙钛矿阴极,离子电导率通常要比电子电导率小几个数量级(尽管在许多 MIEC 材料中其值很大),并且与组成、氧分压和温度有关。假如 MIEC 的离子电导率远小于其电子电导率,那么

① slm 为非法定单位符号,是英文 standard liter per minute 的缩写,表示标准升每分钟。

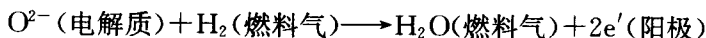
MIEC 相关的传导参数是 MIEC 的离子电导率(或离子电阻率)或 MIEC 中氧化学扩散系数  $D$ 。在复合 MIEC 阴极中,相关的表面反应参数是表面交换参数  $k_{\text{exc}}$ ,而不是  $1/R_{\text{ct}}^{\text{c}}$  [36~38]。

在 MIEC 阴极中,至少有三步反应必须作为速率控制步骤考虑:气相/MIEC 界面的表面交换、MIEC 的体扩散和 MIEC/电解质界面氧离子复合进入电解质。这种情况下,后者是可以忽略的,反应区的延伸取决于氧扩散系数的比值(或 MIEC 的离子电导率——可以用 Hebb-Wagner 极化法来精确估算)、表面交换系数  $k_{\text{exc}}$  和微观结构及多孔特性。与式(24)的有效极化电阻和式(25)的反应扩展区相类似,对单相 MIEC,很容易用方程描述,这里用  $1/k_{\text{exc}}$  取代  $R_{\text{ct}}^{\text{c}}$ ,并引入一个与尺寸有关的合适的比例常数。

### 9.4.2 阳极活化极化

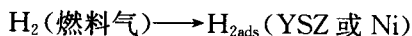
复合或单相 MIEC 电极的基本概念也可以同样应用在阳极上。但是,目前一直使用的典型的传统阳极是 Ni 和 YSZ 混合物。YSZ 的存在不仅抑制由于热引起的 Ni 的晶粒长大,而且具有 MIEC 特性。现在研究的其他阳极都是铜基金属陶瓷,这些都是为了碳氢化合物燃料的直接氧化来研究的<sup>[39]</sup>。这类阳极还处于开发的初期,因此,这里就不讨论其极化行为了。文献中对单相阳极已有报道,备受关注的是  $\text{LaSrTiO}_3$  [40,41]。这种阳极和其他钙钛矿基阳极的研究刚刚起步,有待详细深入的研究。本章的讨论仅限于 Ni+YSZ 金属陶瓷阳极。

尽管阳极反应的基本概念和阴极类似,但具体反应不同,目前还没有完全了解阳极反应。阳极总反应表示为

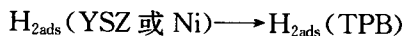


其中的一种假说涉及以下步骤:

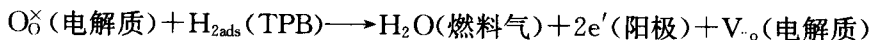
- (1)  $\text{H}_2$  在阳极 YSZ 或 Ni 表面吸附:



- (2) 吸附的  $\text{H}_2$  表面扩散到 TPB:



- (3) 阳极电化学反应:



上述使用了 Kroger-Vink 符号。类似于阴极过电势,阳极活化过电势也与材料性能、微观结构、气氛、温度和电流密度有关,即

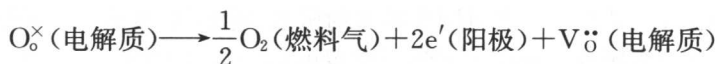
$$\eta_{\text{act}}^{\text{a}} = f(\text{材料性能,显微结构,温度,气氛,电流密度}) \quad (26)$$

假定一现象学模型,用 Butler-Volmer 方程描述阳极极化,以及它的低极限电流密度(线性的)和高极限电流密度(Tafel)。在第 6 章中已经列举了一些选用实例的实验结果。与阴极交换电流密度类似,阳极交换电流密度也取决于一系列参

数:

$$i_o^a = f(\text{TPB, 环境中的氢分压, 电解质中的氧空位浓度, 氧空位迁移率, 温度}) \quad (27)$$

图 9.8 给出了阳极电荷迁移-电化学反应的示意图。可选择的是氧分子释放到阳极腔, 然后与氢气反应生成水蒸气。那么这个选择性反应可以写成



以及

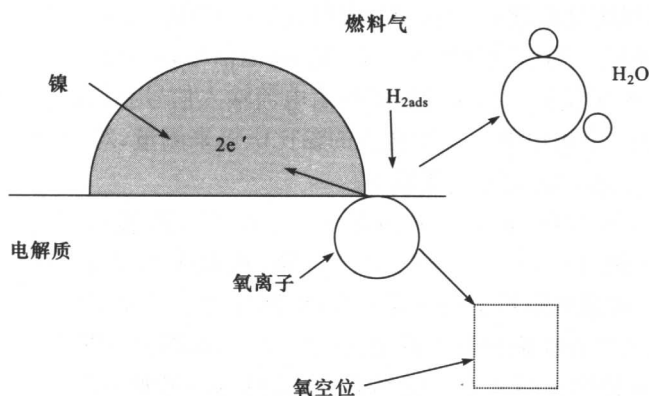
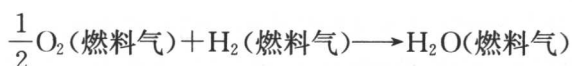


图 9.8 阳极电荷迁移-化学反应示意图

后一反应与燃料气吸附无关, 而前一反应则与燃料的吸附有关。这意味着, 在后一反应中, 阳极活化极化与燃料种类无关, 而在前一反应中, 它是燃料种类的函数。最近研究表明 CO 作为燃料的总极化损失要远大于  $\text{H}_2$  作为燃料的极化损失, 这种差异不可能由浓差极化的差别引起的<sup>[42]</sup>。这种区别可能是来源于  $\text{H}_2$  和 CO 吸收特性差别。因此, 初步的结论是燃料气吸附是重要的步骤。

## 9.5 极化测试(电化学阻抗谱法)

对电化学体系中电性能的测试, 过去几年中出现的阻抗谱是一项有效的技术<sup>[5]</sup>。给电池施加一个电信号通过电池的反应信号可以在很宽的频率范围内, 揭示出动力学体系中各种过程的弛豫时间和弛豫幅度。

由于涉及动力学过程的起因不同, 各种极化表现出不同的时间关系。欧姆极化的响应时间实质上为零, 而浓差极化响应时间与相关的气相传递参数有关, 例如

扩散系数。根据等效电路, Warburg 型元件可以用来描述通过多孔电极的气体传输。同样, 活化极化的时间常数与电荷迁移过程具体细节有关。在最简单的情况下, 如果用一个并联 R-C 电路来描述活化过程, 那么就有一个时间常数可以描述这个并联的 R-C 电路。但是这种方法过于简单, 一个 R-C 电路难以准确描述一个活化过程; 不过, 它可以分解出一些相关的时间常数特性。因此, 实验过程涉及要测量阻抗  $Z(\omega)$ , 它是在一个宽范围内频率的函数, 通常, 频率从低至几毫赫兹到数十万赫兹。由于叠加半圆和高频下测量装置的感应效应, 实验难点通常是相关参数的分离。

通常, 系统中的多种物理化学过程导致电池电压和电流之间有复杂的非线性关系。由于极化电阻本身是电流密度的函数, 所以很难对其确切定义。有两种方法可以用来测量电池极化: 交流 (AC) 法和直流 (DC) 法。AC 法测得的极化电阻与 DC 法测得的不同。当给电池加入一个 AC 电池信号, 就可以在电池上得到一个相应的相迁移的电压信号。相应的复阻抗由电流输入信号和相迁移的电压信号计算出。在 DC 法中, 电极电势由位置合适的参比电极来测量, 对于欧姆损失所测的电压需要校正。上述方法简要描述如下。

在 AC 法中, 给电池加上不同频率的 AC 源, 阻抗谱以阻抗虚部的负数  $-\text{Im}Z(\omega)$  作  $y$  轴; 阻抗实部  $\text{Re}Z(\omega)$  作  $x$  轴, 或是虚部导纳  $B(\omega)$  作  $y$  轴, 实部  $G(\omega)$  作  $x$  轴。理想的阻抗谱是一系列半圆、四分之一圆或变形的半圆和四分之一圆。 $x$  轴交点是各种物理过程中的电阻损失量, 圆弧部分表明非欧姆因素的信息。

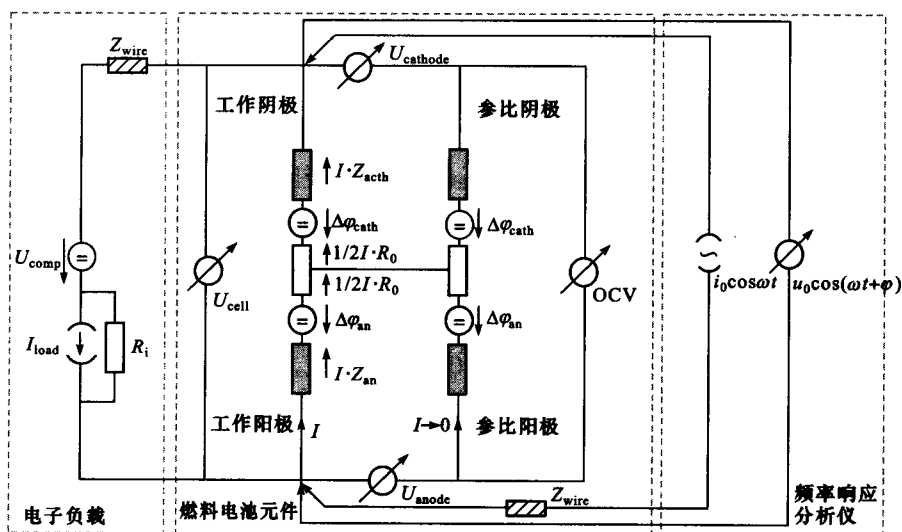
DC 法通常是两种测量方法的结合: 电流脉冲的欧姆损耗法和使用参比电极测量电极过电势的方法。在诸如 SOFC 的固态电化学装置中, 确定合适的参比电极的位置非常困难, 因为与液态电化学不同, 它们不能插入电解液中。原则上, 对于复杂样品的几何形状和边界条件, 需要详尽分析混合边界值。在处理薄电解质的电极 (阳极或阴极) 支撑电池时, 这些困难尤为突出<sup>[43~45]</sup>。一方面, 这些电池功率密度很高; 另一方面, 在单独的电极极化中获取准确的信息相当困难。在第 10 章中将详细讨论参比电极的测试技术和其中的难点。对于电解质支撑电池, 将参比电极放置于阴极和阳极一侧合适的位置进行测量。图 9.9 给出了其等效电路。

这里, 单电池元件可以模拟成一系列半电池电势的电压源。需要强调的是图 9.9 所示的等效电路只是近似的, 在过电势精确测定中无法完全消除误差。精确估计过电势值的唯一方法是结合实验测试值, 在合适边界条件下, 求解合适的传递方程。

虽然在单独的阴极和阳极过电势测试中存在误差, 但是通过给定电流密度下总电压减去欧姆损耗, 还是可能得到适当精度的阴极与阳极过电势总和。

在典型的交流阻抗测试中, 电池运行中出现的损失表现为欧姆电阻  $R_o$  和极化电阻  $Z_{\text{pol}}$  ( $Z_{\text{pol}} = Z_{\text{cath}} + Z_{\text{anod}}$ )。测试设备连到工作电极, 或一个接工作电极, 一个





然后氧进入电解质。这里  $k_{\text{red}}$  和  $k_{\text{ox}}$  分别是氧交换反应正向和逆向速率常数。根据质量作用定律和式(27)和式(28)得

$$k_{\text{ads}} p_{\text{O}_2} [\text{s}]^2 = k_{\text{des}} [\text{O}_{\text{ad}}]^2 \quad (29)$$

$$k_{\text{red}} [\text{O}_{\text{ad}}] [\text{V}\ddot{\text{O}}] = k_{\text{ox}} [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] [\text{s}] \quad (30)$$

在给定速率常数  $k_{\text{ads}}$ 、 $k_{\text{ox}}$ 、 $k_{\text{des}}$  和  $k_{\text{red}}$  的情况下,吸附氧浓度  $[\text{O}_{\text{ad}}]$  和对应的表面空位浓度  $[\text{s}]$  取决于气相氧分压  $p_{\text{O}_2}$ 。根据材料组成给出了电解质氧浓度  $[\text{O}_{\text{O}}^{\times}]$  和氧空位浓度  $[\text{V}\ddot{\text{O}}]$ , 它们的实际数值与阴极表面和界面的微观结构特性和温度有关。反应速率常数  $k_{\text{red}}$  和  $k_{\text{ox}}$  由相对应电势和给定活化能  $\Delta E_c^\circ$  组成, 具体如下

$$k_{\text{red}} = k_{\text{chem, red}} \exp \frac{(1-\beta)2F}{RT} (\Delta\Phi_e + \eta); k_{\text{chem, red}} \sim \exp \frac{-\Delta E_c^\circ}{RT} \quad (31)$$

其中  $\beta$  是界面对称因子, 其他常数具有常规含义。因此, 通过界面的净 Farady 电流  $i_F$  与过电势  $\eta$  成指数关系 (Butler-Volmer 型性能<sup>[26]</sup>)。

在模型中,  $x = [\text{O}_{\text{ad}}]/N_{\text{O}}$  表示氧表面覆盖量。  $N_{\text{O}} = [\text{s}] + [\text{O}_{\text{ad}}]$  是 LSM 表面活性氧反应位浓度。其值由表面交换速率和界面电荷迁移给出, 并与运行条件和材料参数有关。结合式(29)和式(30), 在 TPB 区域氧的质量和电荷平衡可表示如下

$$\frac{dx}{dt} = 2k_{\text{ads}} p(\text{O}_2) N_{\text{O}} (1-x)^2 - 2k_{\text{des}} N_{\text{O}} x^2 + k_{\text{ox}} [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] (1-x) - k_{\text{red}} [\text{V}\ddot{\text{O}}] x \quad (32)$$

$$i_F = 2FN_{\text{O}} l_{\text{TPB}} w \cdot \{k_{\text{ox}} [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] (1-x) - k_{\text{red}} [\text{V}\ddot{\text{O}}] x\} \quad (33)$$

式中,  $F$  为 Farady 常量;  $l_{\text{TPB}}$  为电极/电解质/气相的 TPB 长度;  $w$  为 TPB 区横向扩展宽度。通常  $w$  的数量级未知, 但仍作为一个参数保留。对于给定的平衡电势差  $\Delta\Phi_e$  和已知的速率常数, 平衡的表面覆盖量  $x$  由上述关系决定。根据这个模型, 静态特征值  $i_F(\eta)$  遵守 Butler-Volmer 规则且远离平衡。对于高极化, 电流受表面吸附过程限制。这类模型在文献[16, 48]及相关的资料中做了详细讨论。

式(33)中的非线性  $i_F(\eta)$  特征值很难以数学方式估算。因此, 静态极化曲线通常被线性化, 且符合傅里叶变换, 在给定运行条件下, 界面 Farady 阻抗  $Z_F$  表达式。

$$Z_F(\omega) = \frac{F\{\eta(t)\}}{F\{i_F(t)\}} \approx R_{\text{ct}} + \frac{R_{\text{ads}}}{1 + j\omega R_{\text{ads}} C_{\text{ads}}} \quad (34)$$

式中,  $R_{\text{ct}}$  是界面氧复合的电荷迁移电阻, 对交流输入信号,  $R_{\text{ads}}$  和  $C_{\text{ads}}$  受阻抗中吸附过程影响<sup>①</sup>。  $R_{\text{ct}}$ 、 $R_{\text{ads}}$  和  $C_{\text{ads}}$  是反应速率、氧分压、运行条件和材料参数的函数, 材料参数是模型中的一部分<sup>[16]</sup>。  $R_{\text{ct}}/R_{\text{ads}}$  的比表明如果反应由吸附或电荷迁移控制, 对应的等效电路见图 9.10。

由于界面被极化, 在界面上出现附加的双层容抗, 且与 Farady 阻抗并联。这

① 假定与电荷迁移过程相对应的容抗足够小, 导致在所考虑的频率范围内反映不出来。

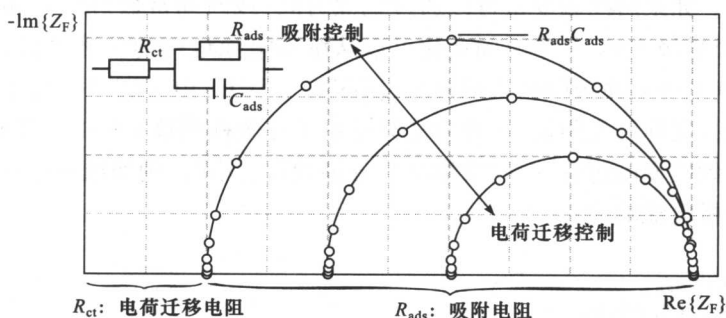


图 9.10 从上述反应模型和对应的等效电路模拟得到的氧气还原反应的 Farady 阻抗(Faradaic)  $Z_F$  的 Nyquist 曲线

依赖于各个过程的速率常数比,模型描述了表面吸附和复合的竞争情况

个双层阻抗掩盖了 Farady 阻抗,那么就必须考虑模拟的效果。

对于不同的  $p_{O_2}$ , 弛豫时间分布可以由式(34)拟合,可以得到一系列分布函数,与在同样变化的实验条件,实际电化学阻抗测量中获得的分布对比结果见图 9.11。分布函数中的峰值由频率、形状和面积来表征。对比于实验变量中的各种峰值参数的因变量,在不同模拟和物理过程中,同种参数一系列测试的因变量是不同的,而这些模型描述的各种拟合和物理函数是由分布方程通过系统阻抗响应得到的弛豫峰值来体现的。

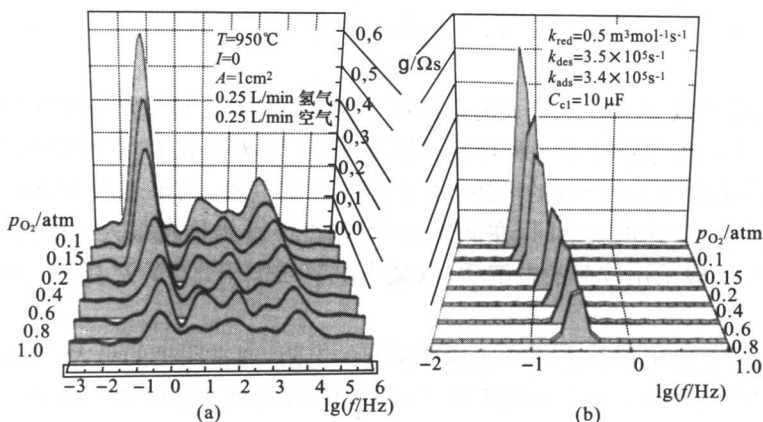


图 9.11 阴极氧分压( $p_{O_2} = 0.1 \sim 1.0 \text{ atm}$ )变化

弛豫时间的分布函数:(a)由阻抗测量系列中计算得到,(b)由物理二次模型中拟合得到假定氧分压变化与实际测试系列中一致时进行模拟,模拟系列参数与测试系列参数的主峰类似

如果系统性能由许多成对过程决定,每一过程以不同速率进行,那么电化学阻抗谱就相当有用了。电池内阻引起的物理和化学变化决定了它们在较宽频率下的

动力学行为。如果时间因变量可以通过弛豫时间(或时间常数)描述,那么弛豫的变化达 15 个量级之多,其中时间变化可以从维持电池运行的快速过程(如气流和电荷迁移)到电池寿命极限的长期衰减过程(图 9.12)。由于燃料电池中阻抗测试的频率范围受实际因素限制,这种方法只适用于在微秒到数十秒的弛豫时间范围。很容易观察到较慢的过程,时间常数从几分钟到数百小时,例如通过电流响应的阶跃函数来分析电池响应。

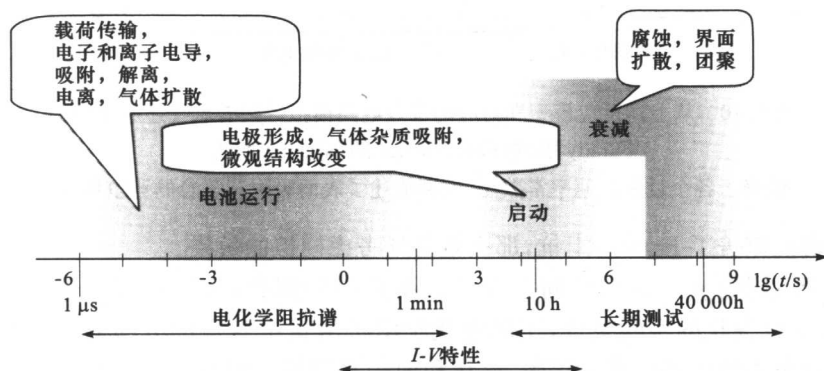


图 9.12 在燃料电池运行和相应的电测试技术中物理过程表现出来的弛豫时间  
动力学范围跨越 15 个数量级;电化学阻抗谱涵盖快速过程

## 9.6 小 结

电极极化导致 SOFC 中较大的电压损失,为了提高效率需要将极化降低到一个较低水平上。本章描述的 3 种极化是欧姆极化、浓差极化和活化极化。欧姆损耗源于电子和离子通过材料的电阻,主要是电解质电阻,结果表明 SOFC 采用厚膜( $>100\mu\text{m}$ )YSZ 作电解质时,在低于  $900^\circ\text{C}$  温度下欧姆损耗很大。因此,在电极支撑电池中,一般采用较薄的电解质,以减小电解质电阻,使 YSZ 用在  $700^\circ\text{C}$  以下成为可能。

浓差极化是由电极和界面物质迁移引起的电阻,通常阴极的最大,特别是采用厚的阴极支撑电池时。在高电流密度下,当气体物质通过电极多孔间隙不能快速扩散时,造成电解质/电极界面缺乏燃料(阳极)或氧化剂(阴极)会产生大的电压降。在阳极,由于低分子质量的氢气,通常扩散很快。这就意味着阳极支撑电池,即使是相对较厚的阳极,通常也会表现出低的浓差极化。

活化极化是电极-电解质界面处反应缓慢引起的电压降。电子迁移需要几个过程来实现,特别是在阴极上由于 LSM 几乎没有离子电导,这些过程仅局限在

TPB处。最近,已普遍采用 MIEC(复合或单相)阴极来扩展 TPB 或延伸反应区;这样可以有效降低活化极化,并且在较低温度下表现出较好的 SOFC 性能。

大量研究数据显示,对于研究至今的材料,极化主要来自于阴极反应。还原过程动力学主要由材料组成和阴极微观结构决定。通过选择合适的材料、组成和形貌,可以使电极极化最小。从微观结构角度来看,紧邻电解质的电极结构越微细的,活化极化越低。相反,为了减小浓差极化,电极结构应该是疏松多孔的。因此,理想的电极结构是梯度的,在电解质附近微细以减小活化极化,在远离电解质区域疏松以减小浓差极化。

### 参考文献

- [1] D. R. Gaskell, *Introduction to Thermodynamics of Materials*, Taylor and Francis, 1995.
- [2] C. H. Hamann, A. Hamnett and W. Vielstich, *Electrochemistry*, J. Wiley & Sons, New York, 1998.
- [3] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
- [4] E. A. Mason and A. P. Malinauskas, *Gas Transport in Porous Media: The Dusty-Gas Model*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [5] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley-Interscience, New York, 1987.
- [6] J. W. Kim, A. V. Virkar, K. Z. Fung, K. Mehta and S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, **146** [1] (1999) 69-78.
- [7] Peter Grathwohl, *Diffusion in Natural Porous Media*, Kluwer Academic, Boston, 1997.
- [8] F. Zhao, T. J. Armstrong and A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, **150** [3] (2003) A249-A256.
- [9] E. Siebert, A. Hammouche, and M. Kleitz, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 1741.
- [10] E. Ivers-Tiffée, M. Schiebl, H.J. Oel and W. Wersing, in *Proceedings of the 14<sup>th</sup> Risø International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors*, eds. F.W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou and M. J. L. Østergård, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1993, pp. 69.
- [11] M. Kuznecov, M. P. Otschik, K. Eichler and W. Schaffrath, *Ber. Bunsen.*, **102** (1998) 1419.
- [12] T. Inoue, K. Eguchi, T. Setoguchi and H. Arai, *Solid State Ionics*, **40/41** (1990) 407.

- [13] A. Hahn and H. Landes, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 97-40, 1997, pp. 595.
- [14] H. Kamata, A. Hosaka, J. Mizusaki, and H. Tagawa, *Solid State Ionics*, **106** (1998) 237.
- [15] J. van Herle, A.J. McEvoy and K. Ravindranathan Thampi, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1447.
- [16] A. Mitterdorfer and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **117** (1999) 203.
- [17] A. Hammouche, E. Siebert and M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1212.
- [18] S.B. Adler, J.A. Lane, and B.C.H. Steele, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3554.
- [19] T. Horita, K. Yamaji, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, T. Kawada and T. Kato, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3196.
- [20] M.J.L. Østergård and M.M. Mogensen, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 2015.
- [21] F.P.F. van Berkel, F.H. van Heuveln and J.P.P. Huijsmans, *Solid State Ionics*, **72** (1994) 240.
- [22] J. Mizusaki and H. Tagawa, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1867.
- [23] J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito and H. Narita, in *Proceedings of the 14th Risø International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors*, eds. F.W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou and M. J. L. Østergård, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1993, pp. 343.
- [24] F. Zhao, Y. Jiang, G. Y. Lin and A. V. Virkar, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 501.
- [25] A. Weber, R. Manner, R. Waser and E. Ivers-Tiffée, *Denki Kagaku*, **64** [4] (1996) 582-589.
- [26] J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Kluwer Academic-Plenum Press, New York, 1998.
- [27] C. W. Tanner, K. Z. Fung and A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, **144** [1] (1997) 21-30.
- [28] R.A. De Souza, Ionic Transport in Acceptor-Doped Perovskites, Ph.D. Dissertation, Imperial College, London, 1996.
- [29] G. Prentice, *Electrochemical Engineering Principles*, John Wiley, New York, 1991.
- [30] T. Kenjo, S. Osawa and K. Fujikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 349.
- [31] A. V. Virkar, K-Z. Fung and C. W. Tanner, Electrode Design for Solid State Devices, Fuel Cells and Sensors, U. S. Patent No. 5,543,239, August 6, 1996.
- [32] R. M. Thorogood, R. Srinivasan, T. F. Yee, and M. P. Drake, Composite Mixed Conductor Membranes for Producing Oxygen, U. S. Patent No. 5,240,480, August 31, 1993.
- [33] H. Deng, M. Zhou and B. A. Abeles, *Solid State Ionics*, **74** (1994) 75.
- [34] I. V. Murygin, *Elektrokhimiya*, **23** [6] (1987) 740.

- [35] E. Ivers-Tiffée, A. Weber and D. Herbstritt, *J. Europ. Cer. Soc.*, **21** (2001) 1805.
- [36] H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof and A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **72** (1994) 185.
- [37] J. A. Kilner, R. A. De Souza and I. C. Fullarton, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 703.
- [38] K. Huang and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **148** [5] (2001) E203.
- [39] S. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Nature*, **404** (2000) 265-266.
- [40] O. A. Marina and L. R. Pederson, in *Proceedings of the Fifth European SOFC Forum*, ed. J. Huijsmans, Switzerland, 2002, pp. 481-489.
- [41] J. Canales-Vazquez, S. W. Tao, and J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics*, (2003) in press.
- [42] Yi Jiang and A. V. Virkar, *J. Electrochem Soc.*, **150** [7] (2003) A942.
- [43] M. Nagata, Y. Ito, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **67** (1994) 215.
- [44] T. Jacobsen and E. Skou, in *Materials and Processes: Proceedings of the IEA Workshop*, Les Diablerets, Switzerland, 1997.
- [45] S. B. Adler, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) E166.
- [46] A. Weber, A.C. Müller, D. Herbstritt and E. Ivers-Tiffée, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 952.
- [47] J. Winkler, P.V. Hendriksen, N. Bonanos, and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1184.
- [48] H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel and E. Ivers-Tiffée, *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 6.

## 第 10 章 电极、电池和小电池堆的测试

Mogens Mogensen 和 Peter Vang Hendriksen

### 10.1 引言

本章讨论了单电极和单电池的电化学测试并简要描述了电池堆的测试。对于 SOFC 的测试来说,掌握电化学的基础原理非常重要;以液态电化学为基础的经典教科书<sup>[1~3]</sup>也是非常有用的,而熟悉固态电化学的各个方面尤为重要,尤其那些涉及固体氧化物电解质的书籍<sup>[4~12]</sup>。

电池和电池堆的测试有两个目的:评定其商业可行性和推动 SOFC 的发展。这两个方面所需要的数据是不同的,分析这些数据需要考虑测试条件的影响,而且必须对不同渠道获得的 SOFC 数据进行比较。尽管目前有很多关于电池测试数据的报道<sup>[13~19]</sup>,报道的测试方法各不相同,也没有详细描述实际的测试设备。报道的测试数据中,面电阻(area-specific resistance, ASR)也没有统一的定义。虽然通常给出温度、进气组成、燃料利用率和电流密度等参数,但是如果要对测试数据作全面评价,并对电池的性能进行具体分析,还需要大量其他信息。本章要讨论的 4 个问题是:面电阻的定义、电池温度的精确测量、密封后漏气的影响和参比电极的使用。

如果把电池堆作为一种商业产品来测试,测试实验通常需要一个完整的系统里进行,需要添加一些配套设备,使电池堆与系统最大程度地结合在一起。这样一个完整的 SOFC 测试系统价格昂贵、结构复杂而且解释其测试结果很难。因此,大部分实验只是测试电池和电池的各种组件,主要是电极。然而,也有一些实验对电池堆和完整的系统进行测试,参见文献<sup>[20~26]</sup>,但是从这些报道中还找不到一种大家都能接受的测试方法。在单电池测试中,如果使用连接体从电极收集电流,那么这个测试又叫做“小电池堆”、“电堆元件”或者“电堆单元”测试<sup>[27]</sup>。电极和连接体之间的接触电阻通常比较大<sup>[25]</sup>,尤其是使用不锈钢或其他氧化铬合金作为连接体材料,容易形成导电性能差的表面层<sup>[28,29]</sup>。

测试 SOFC 电极时存在一些特殊问题。只有当电池中至少含有一个参比电极时,电极性能才能用电化学方法表征,即一个电池中,至少有 3 个电极与同一片电解质相连。但是,对于电极支撑电池,很难将参比电极放置在电解质薄膜上;下节将讨论这个问题。



## 10.2 电极测试

在单电池和小电池堆中表征单电极的主要问题是引入参比电极,参比电极用于判断电池各个组元和它们之间接触面的性能。单电池堆由5个部分组成:一个电解质,两个电极,两个连接体,其中有4个接触面可以引入参比电极。但是,这样的参比电极在常用的几何条件下使用不能发挥其作用。

目前有很多关于薄膜电解质电池测试结果的报道<sup>[30~33]</sup>,这些电池有一个或多个参比电极,但是所研究的电极似乎未被极化;可以简单解释为参比电极没有工作。一些研究者具体讨论了对三电极结构中电极位置的几何要求<sup>[34~39]</sup>,而且他们观点一致。尽管如此,非常需要关于如何在SOFC中准确地测量电极电势的基本信息;下面作一些具体介绍。

图10.1和图10.2阐明了这个问题。一个参比电极的电极支撑电池如图10.1(a)所示。但是,这样的一个草图对于评价电流分布有很大的误导性。因此,草图应按一定比例绘制,例如,电解质厚度应与长度单位一致。如果使用正确的长度刻度,如图10.1(b),很明显上面的工作电极和参比电极之间的空隙很大。即工作电极右边的电流分布与电池主要部分的电流分布相差很大。此外,参比电极附近的电流变得与电解质平面平行,即参比电极处的电解质两端的电压差很小。

图10.2(a)阐述了开路电压下的电池电势。对于理想的电解质(只有离子传导),电流为零时电解质内部没有电势梯度。整个电池的电势变化只归因于电解质和电极之间的接触面。这个区域就是所谓的电化学双层区,该层的厚度在纳米级范围内,而且由于高电势梯度导致其具有高的空间电荷浓度。图10.2(b)给出了带负载时电池的电势,即此时电池中有电流通过。由于电解质电阻在电解质两端产生电压损失。与开路时比较,此时接触面的电势阶跃要小,因为电压损失来源于电极工作中的极化电阻。图10.2(c)是阳极支撑电池的例子。这个图既给出了参比电极位置的电势,又给出了远离电极边缘那个位置的电势,如图10.2(b);参比电极位置没有电流流过电解质(即电解质两端电势是常数)。

作为一个良好的电子导体,阳极电势应该处处相等(阳极组成一个等势面),参比电极处阳极的电势一定与其承载电流部分中间部位的电势相等。因此图10.2(c)中这两条电势曲线一定有相同的起点。所以,如图10.2(c)所示,图10.1中参比电极和上面电极的电势差可以简单地看成是整个燃料电池的总极化。很显然,在有电流流过时,参比电极只能测量参比电极端和支撑体内部有真实气体组成时的电池的电动势(emf),支撑体在与参比电极相对的横向位置。因此,从这样的测量得不到工作电极的任何工作情况。如果在参比电极横向位置的反应物和产物的浓度与活性电极/电解质界面处的浓度相等,就有可能推导出总的浓度过电势。

然而,一般情况不是这样,实际测量到的工作电极和参比电极之间的电势差别没有一个明确的含义。应注意,在目前,单电极电势是不能直接测量的,只能测量两个电极间的电势差。

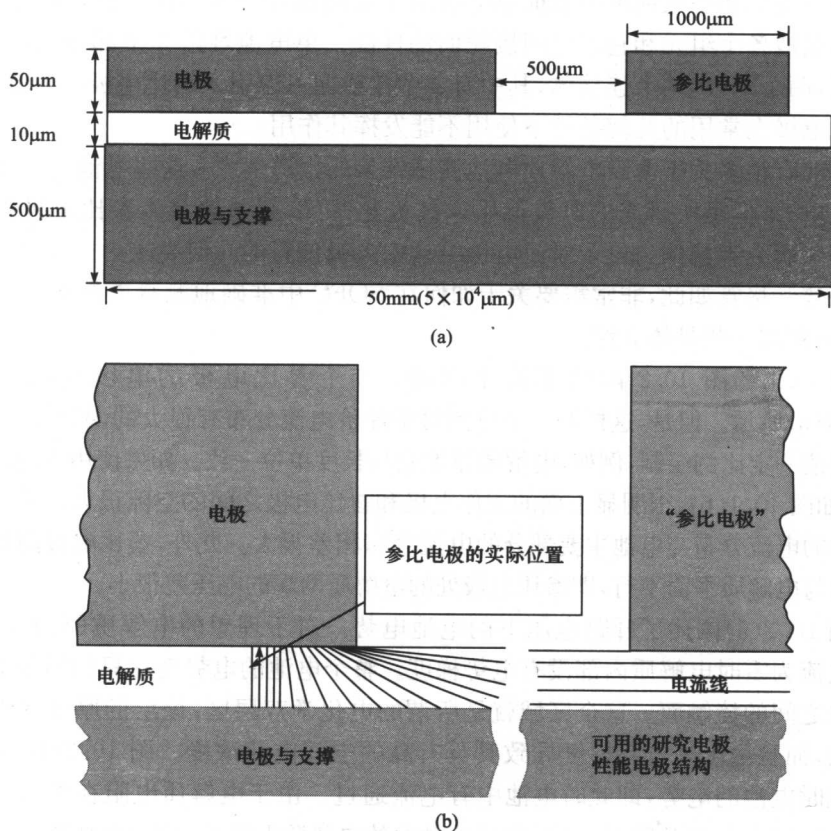


图 10.1 (a)典型的电极支撑电池简图;(b)通过示意的电流线表示出电极边缘电流分布的放大图

注意这种画法不符合比例,因为上面两个电极之间空隙应该比电解质厚度大 50 倍;在参比电极处,电流线几乎与电解质平面平行的独立部分,电流密度很小,至少是电池电流密度的  $1/50(500\mu\text{m}/10\mu\text{m})$ ;参比电极的正确位置应该在电池电解质内部,离开电极边缘一定距离,但是对于只有  $10\mu\text{m}$  厚的电解质来说很难做到

为了避免这样的问题,有必要用一个适当的三电极结构或对称的双电极电池来测试电极<sup>[40]</sup>,尽管两种办法都有缺点。下面简要的列举一些非常有助于研究电极性能的电极结构。这些结构以氧化锆圆片为基础,其中电极的排列适合进行三电极研究。图 10.3 的文字说明给出了具体的材料选择和装配细节。这种圆片状几何构型,恰当地放置参比电极后(如图所示放在孔里或绕在片上),适合进行电极动力学的基础研究。图 10.3 描述的片状测试电池几何结构有两点不足:很难保证

该电极的制备工艺与实际使用电极的相同,而且工作电极和参比电极之间的欧姆电阻相当大,当研究较好的电极时,会产生“信号干扰”。一种改进的环状工作电极的三电极结构目前正在研究中<sup>[39]</sup>。

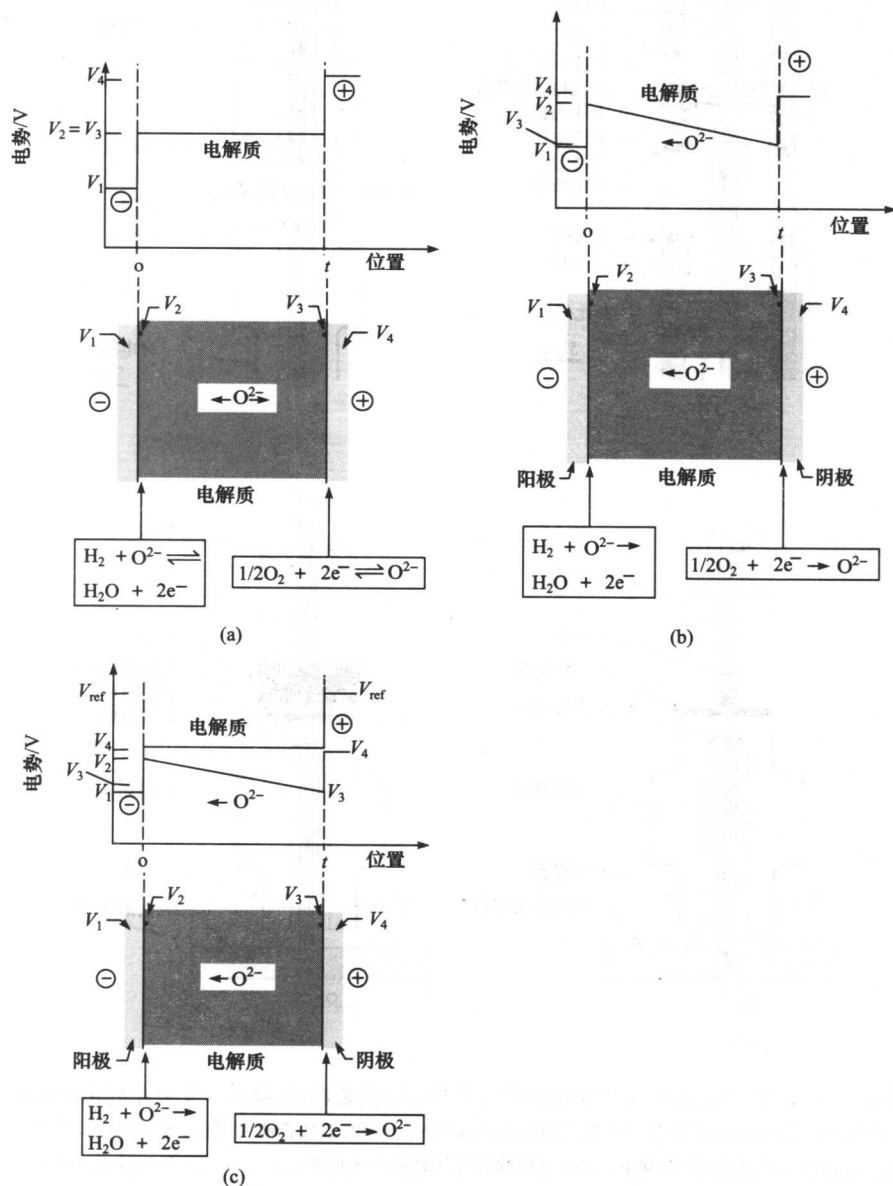


图10.2 (a)没有电流时电极支撑电池电势;(b)有电流负载时的电势;(c)参比电极处穿过电解质的电势(粗线)和有电流负载时电池的总电势(细线)

可以看出:  $(V_{ref} - V_4)/i = R_{p, anode} + R_{p, cathode} + R_{elyt}$  = 除浓差极化外的电池总极化

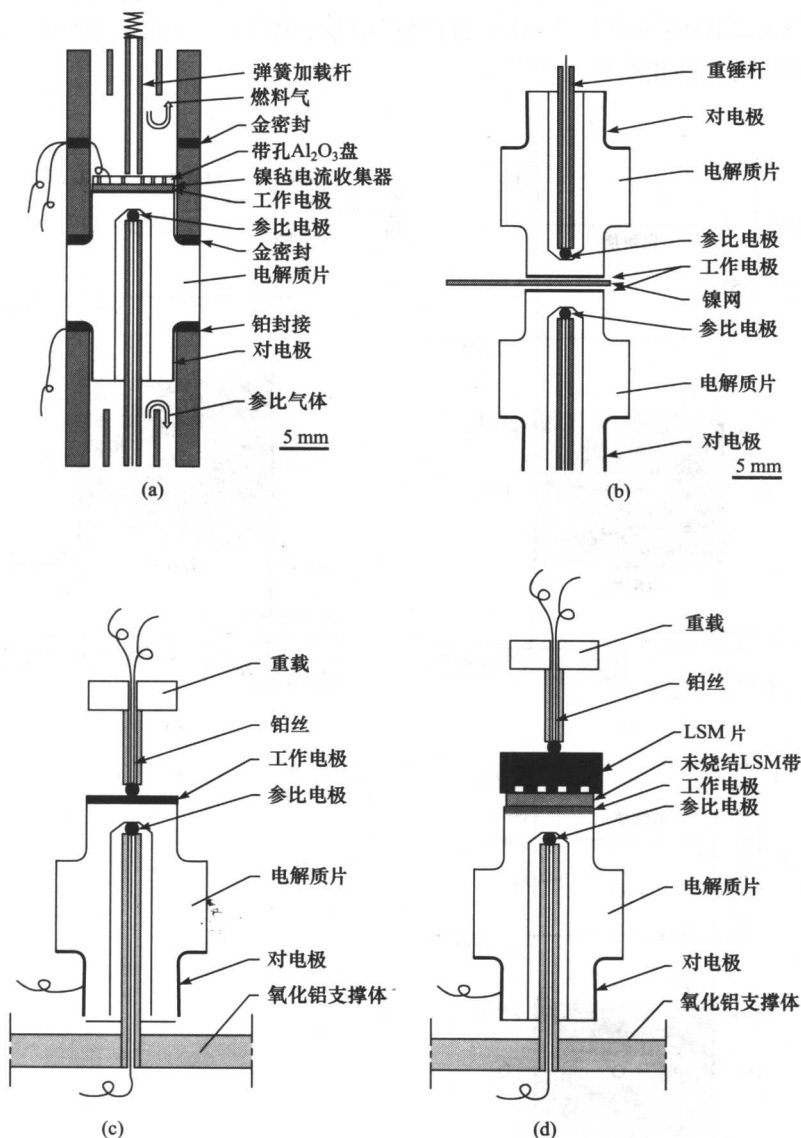


图 10.3 以柱状 YSZ 电解质片为基础的可能的三电极装置(电解质片安装在氧化铝管上)  
 (a)和(b)说明了选择的材料和适于研究阳极的详细情况,(c)和(d)适合研究阴极;如(b)所示,将两个三电极片对压在一张普通的 Ni 网上,Ni 网可以消除气体转换产生的阻抗;(c)在电极材料导电性能良好的情况下,使用 Pt 球直接从工作电极收集电流;(d)在电极导电性能不好的情况下,改进集流方式,即使用未烧结的 LSM 薄片与致密带通道的 LSM 片相连收集电流

为了详细测量单独的电极性能,采用如图 10.4 所示的对称电池,电池两边有相同电极。这个电池有一层铂网与电极良好接触,从电池的两端分别引出两根铂丝,一根测电流,一根测电压。这种测试电池非常适合研究电极,因为在这种情况下电极性能的来源很清楚。然而,它仅限用于近似开路电压的研究,此时电极损失与阳极极化或阴极极化无关。

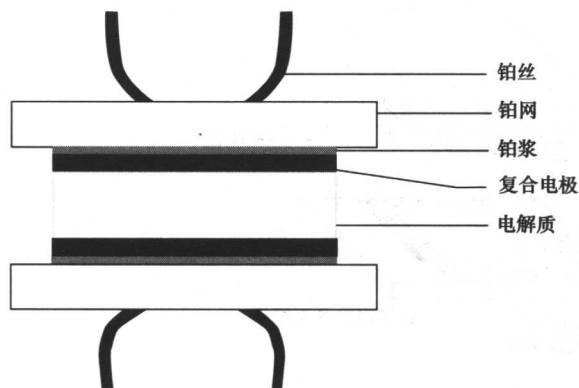


图 10.4 测量近似开路电压的对称双电极电池结构图

### 10.3 电池和小电池堆测试

平板式 SOFC 的测试,可以使用图 10.5 所示的测试装置。图 10.5(a)给出了电池、燃料和空气布气板的位置,布气板与金或铂箔连接汇集电极电流。然后把它封装到图 10.5(b)所示的测试装置中。电池的边缘被封接在两块氧化铝板之间,每个部件都固定在适当的位置。封接使用的是玻璃料,玻璃料在加热时软化。为了防止小的泄漏影响测量结果,在第一层封料外几毫米处再封接一次,两次封接之间的空隙用含 3% 氢气的氮气清扫。氧化铝板有一些内置的气道作为空气和燃料气进出口以及清扫气体道。这些氧化铝板还可以汇集电流,氧化铝板中装有一些电势探针给出沿着电极的电势梯度,还装有热电偶以得到电池在不同点上的温度。

图 10.5(c)是氧化铝板的详图,给出了探针个数。有两个氧传感器没有画出,一个在燃料气的进口,一个在出口以测量通过电池电解质进入燃料腔的氧气量。可以和通过 Faraday 定律算出的氧气量作比较来检查是否漏气。

将图 10.5 所描述的整个测试装置放置在一个封闭的炉子里,炉子装在通风罩内,如图 10.6 所示,通过歧管系统供给各种气体。通过歧管,燃料端可以供给多种燃料,氧化端可以供给氧气或空气,通常的燃料气是氢气,通过流量控制器控制,然

后在通入电池室之前进行水浴加温。

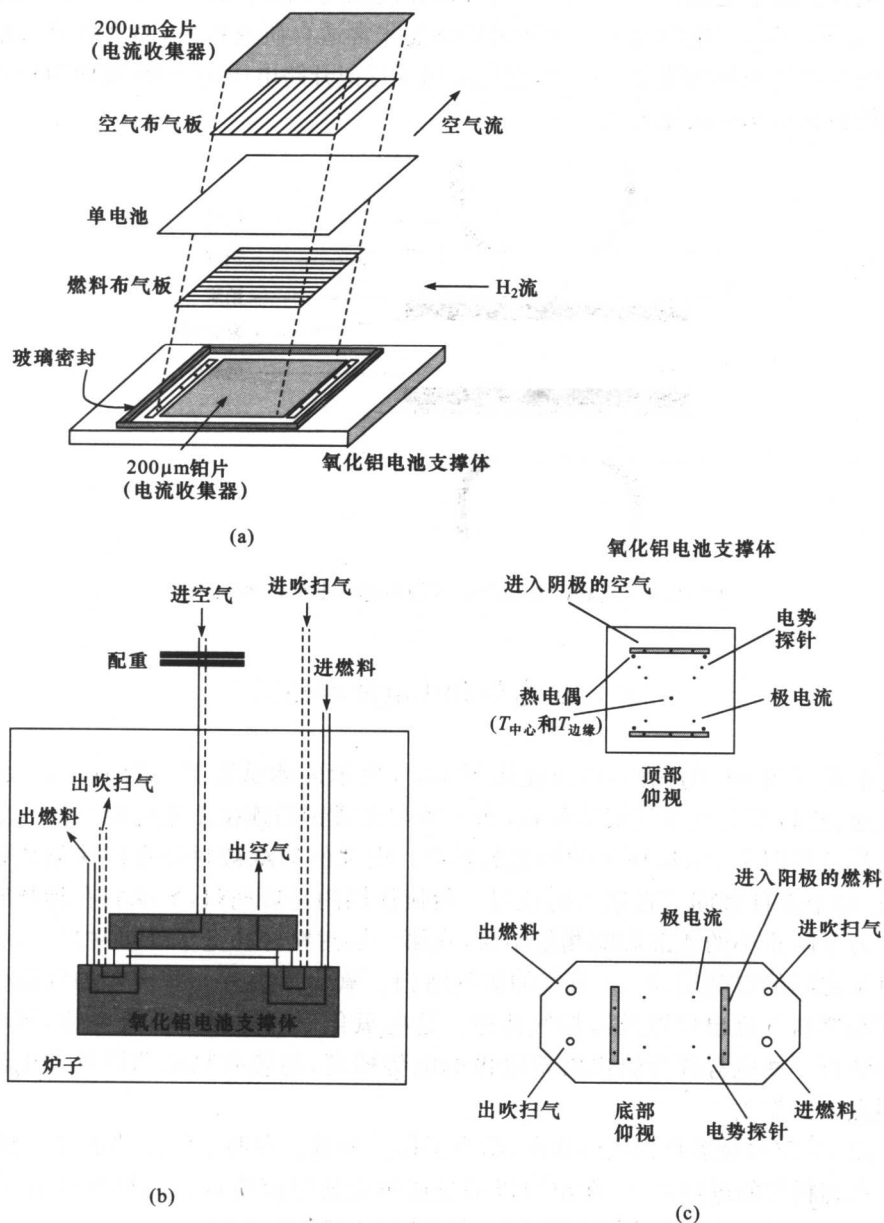


图 10.5 (a)在交叉流型中电池与布气板装配;(b)氧化铝测试板中电池排列;  
(c)氧化铝板的具体设计

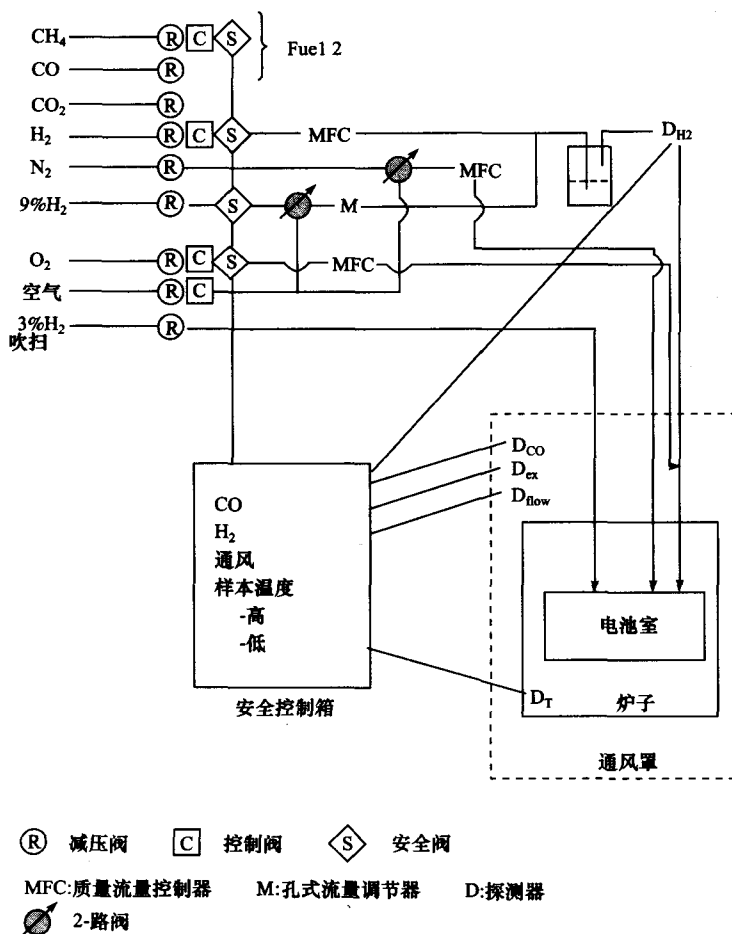


图 10.6 单电池测试中气体歧管新近的一个布置示意图

图 10.7 给出了 Risø 公司的阳极支撑电池的测试结果。通过电池的电流或燃料进出口的氧气分析都可以计算燃料利用率。可以看到通过这两种独立的方法计算得到的数据是一致的。此外,开路电压和燃料气进口处的氧电势相差不到 1mV。图 10.7 中的数据是电池在固定气流下测量出的,这样便于表征电池的性能,但在实际的发电系统中,情况并非如此;为了保持高燃料利用率,在部分负载时,应该减少供气量。同样的电池,燃料利用率不变时, $i$ - $V$  曲线为图 10.8 所示,是一条直线。

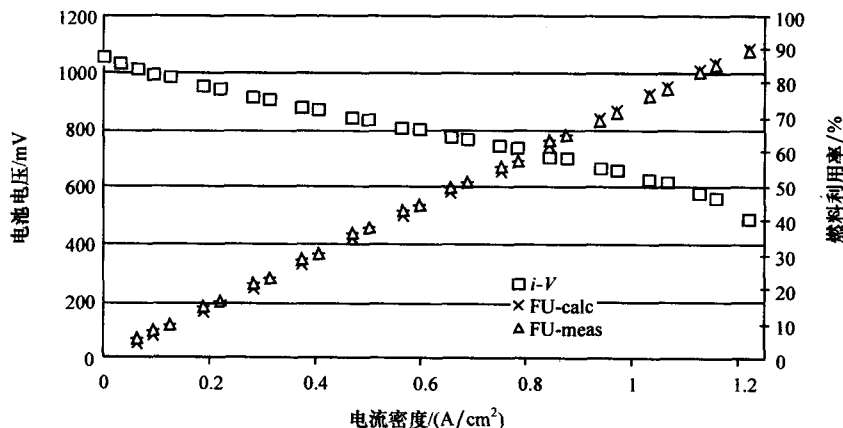


图 10.7 不同燃料利用率(FU)下电池测试结果

测试气体是空气(170L/h)和含水 5% 的氢气(9L/h);电池温度是 845℃;在 FU 为 0~90% 整个范围内通过燃料进、出口处氧电势计算得到的燃料利用率,与通过测量的电流使用 Farady 定律计算得到的 FU 是一致的。在 FU 为 80% 时,得到了最大功率密度为 0.65W/cm<sup>2</sup> (0.61V×1.07A/cm<sup>2</sup>);电池面积为 16cm<sup>2</sup>

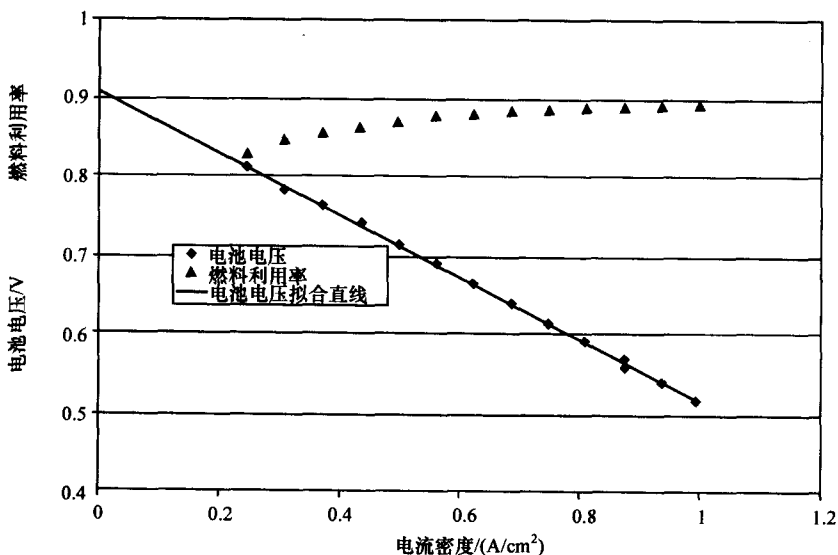


图 10.8 燃料利用率维持在 80%~90% 的情况下,电池电压与电流密度曲线

电池运行条件:进口处氢气含水蒸气约 5%,空气流量保持为 170L/h,电池温度 835~840℃,实线是最优拟合直线

这样的单电池测试对于确定电池堆在理想条件下的性能非常有用,此时采用金或铂能很好地与电极接触。然而,仍然有接触问题,图 10.9 表明电压随时间而



下降,原因是铂箔和布气板之间的界面问题。图 10.9 给出了在固定电流密度下测试的电池电压随时间的变化情况。还给出了由于阳极布气板(Ni/YSZ 金属陶瓷)和铂电流收集片之间的界面所造成的电压损失,这是通过与这两个部件相连的电势探针测出的。显然,电池电压的降低不能归咎于电池性能的衰减——损失的增加出现在铂片与布气板之间的接触面上。虽然衰减的机理不是完全清楚,但是可能与接触面上的镍损失有关。在阳极一侧用镍代替铂箔收集电流可以获得更好的长期稳定性,当然这还需要长期试验。

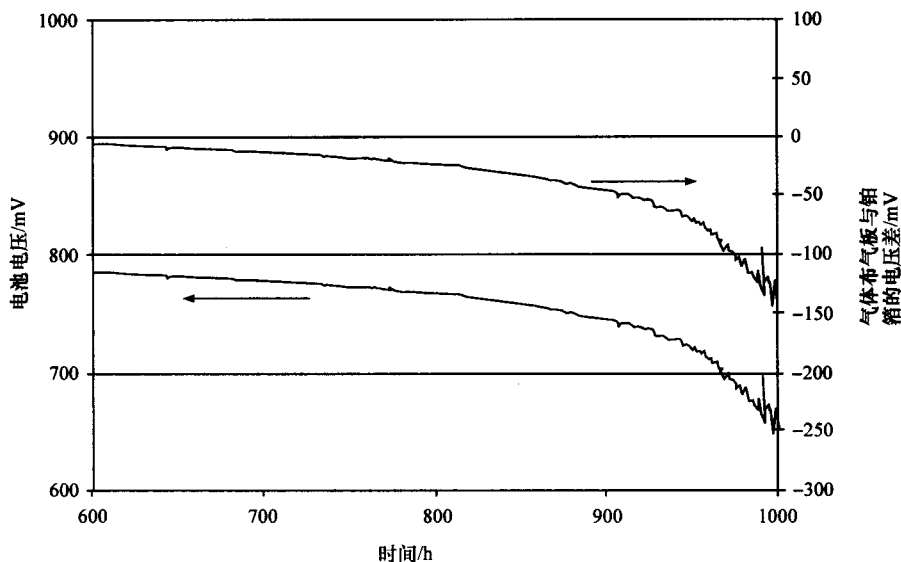


图 10.9 在电流密度为  $0.5 \text{ A/cm}^2$ , 氢气/水蒸气混合气体(48%氢气, 52%水蒸气)时, 电压随电池测试时间而降低。电池温度  $850^\circ\text{C}$ 。还给出了铂电流收集片和 Ni/YSZ 配气板界面上的电压损失(右边刻度)。

对于研究来说,上述详细精确的 SOFC 测试是比较理想的。但对于 SOFC 的工业筛分来说,在一定的环境下,更可取的是采用简单的测试设备<sup>[19]</sup>,其装配密封容易(例如使用金环),和单一浓度的安全燃料(如含有小于 9% 氢气的氮气)。这种测试得到的结果通常是电流密度-电压曲线( $i$ - $V$  曲线),从中可以反映出电池结构、组元材料和制作工艺的效果,性能随时间的稳定性和性能随温度的变化。通常,用功率密度图来表示( $\text{W/cm}^2$ )测试结果,功率密度的最大值也被广泛的采用。然而,由于功率密度会随燃料气组成和电极极化发生很大变化,所以这个测量结果很难确定。SOFC 的  $i$ - $V$  曲线常常是线性的,因此可以用面电阻(ASR)来解释。尽管面电阻没有统一认可的定义,但是它更依赖于功率密度而不是测试条件,更适用于比较筛选实验的结果。面电阻的概念在下一节中讨论。

## 10.4 面电阻(ASR)

燃料电池堆可以看作是一个通入氢气和氧气(空气),输出电流和排出尾气的黑盒子。对于这样的电池堆,面电阻(area-specific resistance, ASR)可以定义为

$$\text{ASR} = \frac{\text{Emf} - U}{i} \quad (1)$$

式中,Emf表示进口燃料和空气的电动势; $U$ 是在设定的条件下电流密度为 $i$ 时的电池电压。例如,设定条件可以是 $1000^{\circ}\text{C}$ 时电压为 $0.6\text{V}$ ,燃料利用率是 $85\%$ ,空气流量是化学计量总数的4倍。

测量电池电压时应该把电压引线 with 电流引线分开,即使用单独的电压引线。大部分情况下,ASR对于电池电压和燃料利用率小的变化,并不敏感。通过确定几个不同温度下的ASR,可以得到表观活化能 $E_A$ 。因此,在一定电压范围内(比如从 $0.5\sim 0.7\text{V}$ )和一定温度范围内(比如从 $650\sim 1050^{\circ}\text{C}$ ),只需要两个参数值就可以很好的近似表征电池的性能,即某个温度下的ASR值和 $E_A$ 值。

倘若电流密度-电压曲线是一条凹的曲线,在高电流密度时,则可以使用ASR的微分值(即切线),得到一个理想的低值。这个微分值有个缺点,它不能像式(1)所定义的那样反映出整个极化范围内的电池性能。

通常,电池测试是在燃料和空气利用率较低的情况下进行的,因为,这样比实际高燃料利用率时测试做起来更容易。在燃料和氧气利用率不高的情况下,对应的ASR定义又与式(1)相符,但是低利用率得到的ASR值和高燃料利用率时得到的值没有可比性,因为由燃料和空气转化产生的浓差极化电阻在电池总电阻中占相当大的一部分。因此,一般情况下,有必要说明燃料和氧气利用率以及温度和表观活化能。此外,在一般的实验中,使用几乎干燥的氢气,如果忽略燃料利用率则试验很难进行,因为相对空气来说即使很小的电流密度也会产生足够的水使氢气/水燃料气的电动势产生很大变化,例如,如果进口气体含 $0.1\%$ 水,燃料利用率是 $0.1\%$ ,则水氢比将改变1倍,从而在 $850^{\circ}\text{C}$ 时电动势改变 $34\text{mV}$ 。因此,为了能够比较不同燃料利用率得到的结果,应考虑燃料利用率的影响而修正ASR值。在描述怎样修正ASR值之前,下面先研究ASR总值的各个贡献。

ASR可以分为欧姆电阻 $R_s$ 和电极极化电阻 $R_p$ 。欧姆电阻来源于电解质、电极材料和集流方式。ASR很大程度上取决于一些几何因素,例如电池组件的厚度,集流器和电极之间接触的具体形状,电极和电解质之间电流连接的详细几何形状都很重要<sup>[41]</sup>。电极极化电阻又可以根据各种速度限制步骤继续分解。因此,ASR可以分为5个部分:

$$\text{ASR} = R_{\text{elyt}} + R_{\text{connect}} + R_{\text{p,elchem}} + R_{\text{p,diff}} + R_{\text{p,conver}} \quad (2)$$

式中,  $R_{\text{elyt}}$  是电解质电阻, 由测量的电导率和厚度可以计算得到;  $R_{\text{connect}} = R_s - R_{\text{elyt}}$  是由于不良接触和集流产生的电阻;  $R_{\text{p, elchem}}$  是电极极化, 来源于电极表面, 多数电极材料内部以及电解质/电极接触面上所有限的化学和电化学过程;  $R_{\text{p, diff}}$  是气相扩散所致;  $R_{\text{p, conver}}$  是气体转化造成的, 即燃料氧化和氧气还原。ASR 的分解是基于所有可能的可靠测量和计算, 而不是任何物理的或电化学原理。式(2)所描述的电阻有些可以看成是等效电阻, 例如, 由燃料利用率引起的气体组成变化导致的电动势下降可以转变为等效电阻。根据电极的类型, 从非常基础的电化学角度来看有可能分解出不同类型的贡献。例如, 粗糙孔结构的电极电阻很大, 而精细结构电极电阻很小。对一种阴极, 表面扩散可能很重要; 但是对另外一种阴极, 通过电极颗粒的氧离子(和电子)扩散则是主要极化损失的来源。对一个阳极厚度为 1mm 的阳极支撑电池(小电池堆), 通入含水蒸气 3% 的氢气, 燃料利用率分别为 5% 和 85% 时 ASR 中各个部分的值见表 10.1。

表 10.1 测试 850℃ 时燃料利用率为 5% 和 85% 时塞流式  $\text{Ri}\phi$  阳极支撑电池( $\text{Ni-YSZ/LSM-YSZ}$ )对 ASR 的各个贡献值

电阻类型	对 ASR 的贡献( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	
	5% 的燃料利用率	85% 的燃料利用率
$R_{\text{elyt}}$	0.06	0.06
$R_{\text{connect}}$	约 0.1	约 0.1
$R_{\text{p, elchem}}$	0.15	0.15
$R_{\text{p, diff}}$	0.06	0.02
$R_{\text{p, conver}}$	0.06	0.06

注:  $R_{\text{elyt}}$  为根据 YSZ 电导率 0.045S/cm 计算得到的电阻值;  $R_{\text{connect}}$  是个估计值;  $R_{\text{p, elchem}}$  为典型的电极测试中阳极和阴极极化电阻;  $R_{\text{p, diff}}$  是根据以下值计算得到的: 扩散系数  $10\text{cm}^2/\text{s}$ , 孔隙率为 30%, 曲折因子为 3, 厚度为 0.1cm;  $R_{\text{p, conver}}$  是根据式(10)计算得到的;  $i=0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 。

可以看出在浓差极化中,  $R_{\text{p, diff}} + R_{\text{p, conver}}$  占主导地位。在一个电极支撑电池中, 气体扩散穿过支撑体受到的限制是一个与电池有关的电阻, 而  $R_{\text{p, conver}}$  是由运算需要得到的, 因而人们喜欢通过用燃料转化效果来修正 ASR。

如果测试中, 大量燃料消耗在电池(或电池堆)中, 基于进口气体电动势[式(1)]得到的计算电阻将比实际电池的电阻高。燃料利用率越大, 计算值与实际的值相比较就越大, 因此在不同燃料(空气)利用率下测试的电池结果是不能直接比较的。在不同的和不可忽略的燃料利用率下得到的电池测试结果比较, 必须考虑电阻  $\text{ASR}_{\text{cor}}$  才有意义, 这里考虑了整个电池区域内, 气体组成变化产生的影响。怎样使用这个修正取决于气体是怎样通入电池的。这里, 考虑了两种理想情况, 把燃料室看成是连续搅拌槽反应器(CSTR)或者活塞流反应器。

如果将燃料室看成是 CSTR, 即由于较大的气流和较快的气体扩散导致气体有效混合,  $\text{ASR}_{\text{cor}}$  可以按下式计算:

$$ASR_{cor} = \frac{Emf_{avg} - U}{i} \quad (3)$$

式中,  $Emf_{avg}$  表示平均  $Emf$ , 在这种情况下等于出口气体的  $Emf$ 。这种情况的具体实例在参考文献[42]中有报道。

活塞流的情况就更复杂。假设局部面电阻与燃料和空气气流通道的位置无关, 流动形式是共流, 则  $ASR_{cor}$  可以按下式计算<sup>[43]</sup>:

$$ASR_{cor} = \left( \frac{i}{x_{H_2}^i - x_{H_2}^o} \int_{x_{H_2}^o}^{x_{H_2}^i} \frac{dx_{H_2}}{Emf(x_{H_2}) - U} \right)^{-1} \quad (4)$$

式中

$$Emf(x_{H_2}) = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{x_{H_2O}^i + x_{H_2}^i - x_{H_2}}{x_{H_2} \sqrt{x_{O_2}^i - \frac{N_f}{2N_a}(x_{H_2}^i - x_{H_2})}} \frac{1}{\sqrt{p_a/atm}} \right) \quad (5)$$

式中,  $x$  是摩尔分数;  $p_a$  是空气压力; 上标  $i$  和  $o$  分别表示进口和出口;  $N_f$  和  $N_a$  表示燃料和空气的摩尔流量。

与位置无关的局部面电阻的假设是个近似说法, 并不总是合理的。部分阳极极化电阻取决于燃料组成。不过这部分通常很小。如果电池不是等温的, 由于温度关系, 局部电阻将随位置改变。实际的流动形式比只是共流时更复杂。尽管如此, 如果燃料利用率很大, 从式(4)和式(5)算出的  $ASR_{cor}$  值将比忽略燃料利用率[式(1)]推导出来的数值更好地表征电池。要得到更精确的  $ASR_{cor}$  计算, 需要严格的三维模拟电池测试。

为了计算式(4), 积分部分可以通过一个加和值来近似为<sup>[44]</sup>

$$ASR_{cor} = \left\{ \frac{i}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \frac{1}{Emf(x_{H_2}(j)) - U} \right\}^{-1} \quad (6)$$

其中  $Emf(x_{H_2}(j))$  由式(4)给出:

$$x_{H_2}(j) = x_{H_2}^i + \frac{j + \frac{1}{2}}{N} (x_{H_2}^o - x_{H_2}^i) \quad (7)$$

加和中包含的项越多, 近似值越好。

考虑加和中的一项, 将得到对于有限燃料和空气利用率效果的“一级修正”, 这种情况下, 由式(3)  $ASR_{cor}$  给出下式:

$$Emf_{avg} = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\bar{p}_{H_2O}}{\bar{p}_{H_2} \sqrt{\bar{p}_{O_2}/atm}} \right) \quad (8)$$

式中带上横线表示平均值, 例如:

$$\bar{p}_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}^i + p_{H_2O}^o}{2}, \quad \bar{p}_{H_2} = \frac{p_{H_2}^i + p_{H_2}^o}{2}, \quad \bar{p}_{O_2} = \frac{p_{O_2}^i + p_{O_2}^o}{2} \quad (9)$$

如果电池或测试设备没有明显的泄漏,则可以使用 Faraday 定律根据气流速率和电流计算得到燃料和空气利用率,从而得到其组成。另外,由气体分析可以得到燃料和空气出口处的组成。转化电阻  $R_{p, \text{conver}}$ , 可以用  $\text{Emf}_{\text{avg}}$  计算:

$$R_{p, \text{conver}} = \frac{\text{Emf}_{\text{inlet}} - \text{Emf}_{\text{avg}}}{i} \quad (10)$$

然而,有电流流过的真实电池的各项特征(温度、气体组成、电流)不能使用这种方法。电负载下的气体转变导致了电流密度的不均匀分布,沿气流方向电流密度逐渐下降。由电池泄漏引起的燃料组成梯度导致不同点有不同的驱动电势。在极端情况下,在电解槽模式中,这可能导致高  $\text{Emf}$  区驱动低  $\text{Emf}$  区。因此,即使在开路电压(OCV)下电池内部也会有电流流过。在有负载情况下气体泄漏也会影响电流密度分布,由于燃烧会引起局部加热。管式结构电池具有高的面电阻,这会影影响电流密度分布;此外,由于气体流动,在整个电池长度温度可能是不同的,这增加了电流密度的不均匀性。

模拟可以简化或减轻实验任务,并且可以在一个比较宽的实验条件范围内,预计可能的实验现象。然而,通过与相应的电池和电池堆数据比较来确认也是很重要的。

例如,可以由图 10.10 推导出不同条件下  $R_{p, \text{conver}}$  的大小,图 10.10 是阳极支撑电池的  $i$ - $V$  特性曲线,其中氢气中含有 5% 或 20% 的水。从图 10.10 中还可以看出由  $(\text{OCV} - U)/i$  曲线直接推断出面电阻,并用燃料转化予以修正[式(6)和(7)]。

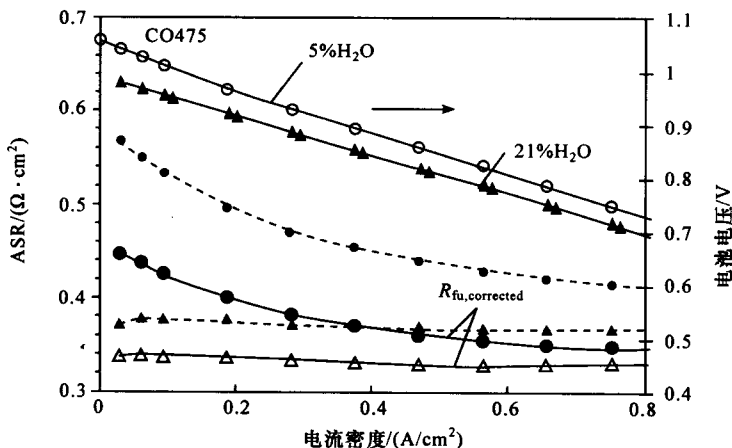


图 10.10 燃料气为氢气,通入不同量的水蒸气时阳极支撑电池的  $i$ - $V$  特征曲线(右边刻度) 虚线表示由式(1)推导得到的 ASR 值,实线表示经过燃料转化率修正后的电池电阻  $\text{ASR}_{\text{cor}}$ [式(3)]; 电池温度为  $850^{\circ}\text{C}$ ,当含水 5% 时燃料流量为  $24\text{L/h}$ ,当含水 21% 时流量为  $20\text{L/h}$ ; 空气流量为  $170\text{L/h}$ ; 电池面积为  $16\text{cm}^2$

干燥气体的修正是最大的,其中, $R_{p, \text{conver}}$  约为  $0.12\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,反映了气体组成与 Nernst 电压的关系。

对于不可忽略的燃料利用率修正之后,进气中含有 20% 水的电阻仍然比含有 5% 水的电阻要小得多。这反映了气体组成与式(2)中一些缺项的关系。在文献 [45] 中,讨论了观察到的组分依赖性主要归因于阳极侧扩散损失(扩散过电压)的组分依赖性,还给出了如何利用不同的水蒸气/氢气比得到的性能来评价扩散损失的大小<sup>[45]</sup>。

## 10.5 电极和电池测试结果的比较

正如前面提到的,在一个确定的运行环境下,可以用两个参数很好地表征电池的性能:面电阻(ASR)和总活化能( $E_A$ )。表 10.2 总结了一些不同单位测试的电池和电池堆的 ASR 值和表面活化能( $E_A$ )<sup>[46]</sup>,在规定温度间隔内,对低电流密度( $<100\text{mA}/\text{cm}^2$ )和中电流密度( $100 < i < 1000 \text{ mA}/\text{cm}^2$ )时,通过线性近似处理  $i$ - $V$  曲线得到  $E_A$  值。所列数据没有严格的可比性,因为不是在所有情况下都知道气体组成、流动速率、燃料和空气利用率等。

表 10.2 文献中报道的单电池和电池堆的表现活化能<sup>[46]</sup>

	$E_A/\text{eV}$	$T_{\text{区间}}/^\circ\text{C}$	温度 $T$ 时的 ASR
Risϕ(薄电解质)	0.6~0.8(中电流)	650~850	850℃时为 0.30
Risϕ(薄电解质)	0.6~0.9(中电流)	800~1050	850℃时为 1.1
Allied Signal <sup>[47]</sup>	0.50(低电流)	700~1100	
	0.55(中电流)	700~900	800℃时为 0.5
西北大学 <sup>[48]</sup>	0.77(低电流)	550~800	700℃时为 2.0
于利希研究中心 <sup>[49]</sup>	0.45(低电流)	800~950	
	0.45(中电流)	800~950	800℃时为 1.2
劳伦斯伯克利实验室 <sup>[50]</sup>	1.10(中电流)	650~800	800℃时为 0.20
西屋 <sup>[51]</sup>	0.45(中电流)	900~1000	900℃为 1.0

注:低电流密度指  $i < 100\text{mA}/\text{cm}^2$ ;中电流密度指在  $100 < i < 1000\text{mA}/\text{cm}^2$  范围内为线性  $i$ - $V$  曲线;通常在高温下  $E_A$  较低。

表 10.3 给出了通过单电极和电解质测试得到的  $R_{\text{Anode}}$ ,  $R_{\text{Cathode}}$  ( $R_{p, \text{elchem}} = R_{\text{Anode}} + R_{\text{Cathode}}$ ) 和  $R_{\text{Elyte}}$  值,这些数据是基于和表 10.2 中电池结果比较而选择的。对应 Risϕ 公司阳极支撑的薄膜电解质电池<sup>[57]</sup> 测试获得的 ASR 值,典型的  $E_A$  值是 0.6~0.8eV,如表 10.2 所示,该值随温度升高有减小的趋势。这与 Risϕ 公司厚电解质支撑的双层阴极电池的情况相同<sup>[58]</sup>。电解质的  $E_A$  和阳极的  $E_A$  有可比性,而阴极的  $E_A$  要高很多。

表 10.3 文献中选取的单电极, 即 Ni-YSZ 金属陶瓷阳极, LSM-YSZ 复合阴极, 以及选取的电解质的电阻和表观活化能<sup>[46]</sup>

电解质类型	$R_{\text{Anode}}/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$E_{\text{A, Anode}}/\text{eV}$	$R_{\text{cathode}}/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$E_{\text{A, Cathode}}/\text{eV}$	$R_{\text{elyt}}/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$E_{\text{A, Elyt}}/\text{eV}$
Risφ 阳极 支撑电池	0.06(850℃) <sup>[52]</sup>	0.8~0.9 <sup>[53]</sup>	0.08(1000℃) <sup>[54]</sup>	1.4 <sup>[54]</sup>	0.05(850℃) <sup>1)</sup>	0.8 <sup>1)</sup>
Risφ 电解 质支撑电池	0.11(850℃)	0.8~0.9 <sup>[53]</sup>	0.12(1000℃) <sup>[54]</sup>	1.8 <sup>[55]</sup>	0.33(850℃) <sup>1)</sup>	0.8 <sup>1)</sup>
西北大学	?	?	1.25(700℃) <sup>[56]</sup>	1.5~1.6 <sup>[56]</sup>	0.33(850℃) <sup>[48]</sup>	0.93 ( $>640^\circ\text{C}$ ) <sup>[48]</sup>

1) 测量的是对称电池 Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ, 650~800℃。

如图 10.11 所示, 一条曲线的 ASR 值是根据表 10.3 中电极的数据计算的, 另一条曲线的 ASR 值是在对应的温度间隔内单电池的测试的 ASR 值。如果列出范围, 在计算 ASR 值时, 采用的是最小值, 例如, 最小的  $E_{\text{A}}$  值。尽管对于锰镧酸镧基阴极, 公认的  $E_{\text{A}}$  值是 1.4~2eV<sup>[54,59]</sup>, 但是, 在较低的温度下计算得到的较高的 ASR 值, 并在整个电池测试中 ASR 测量值中并没有反应。下面解释出现这种趋势的可能原因。

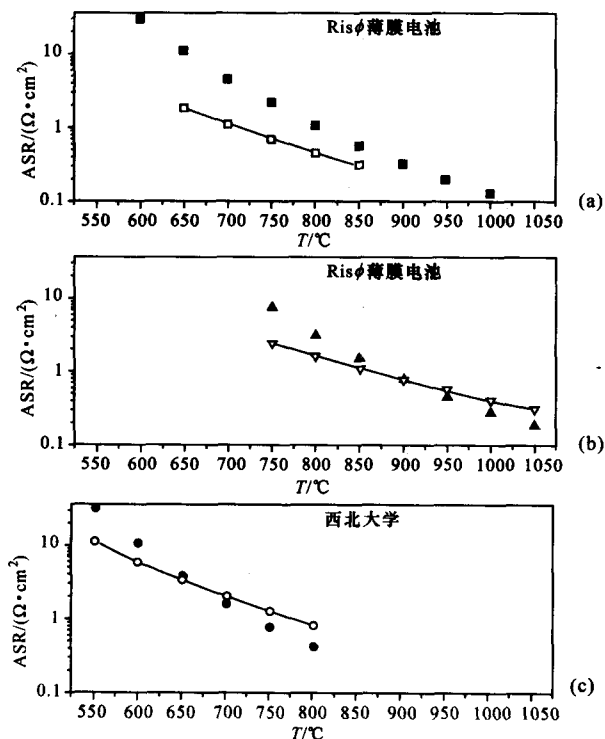


图 10.11 比较由表 10.2(空心标志, 直线)中的数据测量的 ASR 值和由表 10.3(实心标志)中的电极数据计算的 ASR 值

### 10.5.1 总损失中的非活性贡献

导致  $E_{A, \text{cell}}$  和  $E_{A, \text{cathode}}$  有很大差别的明显原因是:①ASR 值随温度变化几乎不变,如  $R_{p, \text{conver}}$ ;②诸如来自 Ni/YSZ 或金属间连接体,与温度相关的具有类金属性质的部分。这些现象在更高温度下最明显,这时热活性作用最小。这可以部分解释已观察到的 Risφ 电池(如表 10.2 所示)中  $E_A$  值减小的现象。Allied Signal 数据分析中有类似的趋势<sup>[38]</sup>。保守地说,通过高温下 ASR 测量值和计算值的差别可以估计这种非活性贡献,此时非活性贡献很明显。

表 10.2 中数据还表明随电流密度  $i$  增加,  $E_A$  略有增加。一种解释是  $R_{p, \text{conver}}$  与  $R_{p, \text{diff}}$  之和相对重要。对这个效果进行修正,会在低电流密度下增加  $E_A$ 。从表 10.2 和 10.3 中可以看出,对于 ASR 计算值(各种贡献之和,表 10.3)和实际电池中 ASR 测量值(表 10.2)之间,  $E_A$  的差别大约是图 10.11 中的 3 个电池的 2 倍,这不可能归因于不确定性和非线性。

### 10.5.2 温度测量误差

电池  $E_A$  值比电极和电解质  $E_A$  值小很多的另一个原因是电池实际温度与测量温度不同。试验中对电池温度的测量是非常重要的。一个面积大于几平方厘米的电池,很可能由于供给气体的冷却和电流的加热出现温度梯度。所以,应该在电池本身进行多点温度测量,用炉子或气流测量的温度来表示电池的温度,通常会给人误导。即使是铠装热电偶,它与电池表面接触或者接触结构也会由于热传导而影响实际电池温度。使用直径为 1.5mm 的热电偶,860℃、1A/cm<sup>2</sup> 时观察到温度升高 20℃<sup>[46]</sup>。在最初的 3s 内,观察到温度升高不到 1℃;20s 内温度升高 4℃。升高 20℃时大概用了 2~3min。这意味着,在测试时,可以避免电池在几秒内的明显加热,应按这种方式仔细记录电流密度-电压曲线,或者根据观察到的  $T(i)$  效应进行修正。例如对于 Risφ 公司的厚膜电解质电池,在 750℃时,ASR 测量值和计算值不同;如果假设完全归因于不精确的温度测量(图 10.11),相应的温度应该高出约 70℃,在有负载的情况下温度不可能高这么多。因此,实际测量的电池  $E_A$  值与根据已知的电极和电解质活化能计算出来的值不同,不能完全归因于温度测量不准确。

### 10.5.3 阴极特性

因为与阴极的  $E_A$  值相比,电池 ASR 的  $E_A$  值相当低,因此,一种诱人的解释是阴极在电池中运行的状况比在单电极测试中要好。这可能是由于在燃料电池测



试中,阴极一侧有水存在,影响了电解质的交换性能<sup>[60]</sup>;然而,对于 Risφ 阴极,经过测试,没有发现水对其性能有任何影响。而且以氢气作为参比气体测试阴极也没有发现什么影响。最后,发现在烧结过程中有少量的 Ni 扩散到阴极一侧,但是这个影响很小<sup>[60]</sup>。然而,整个电池和电解质上阴极的各种不同类型制备方法无意中可能会引起污染和隔离,微观结构也不同,这些可能也会影响阴极性能。

图 10.12 是阳极支撑电池在不同温度下得到的一系列 ASR 值,以及根据已知的电池组元资料模拟得到的值<sup>[39]</sup>。对于燃料利用率已曾修正了 ASR 测量值。其实电解质电阻和电极极化只是近似符合 Arrhenius 表达式。活化能和指前因子的估计值在图示说明中已给出。由于扩散电阻是所考虑到的损失中唯一不受温度影响的项,所以使用保守估计值。

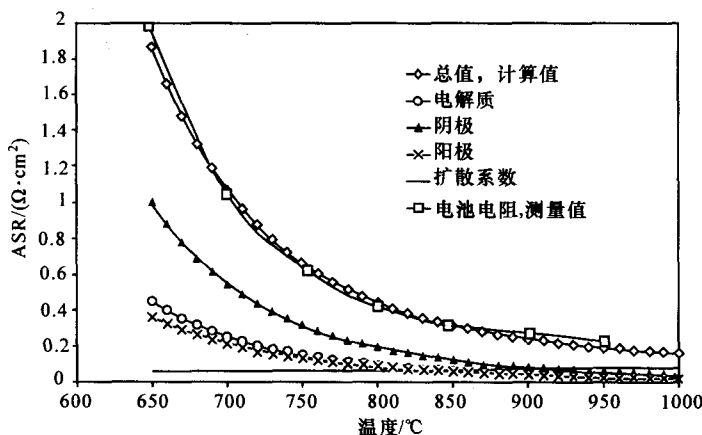


图 10.12 阳极支撑薄膜电池的 ASR 与温度的关系,将 ASR 分解成各个组件的估计值

燃料流量为 24L/h(氢气 94%,水蒸气 6%),空气流量为 170L/h,以下值

为估计值: $E_{a, an}=0.94\text{eV}$ ,  $E_{a, an}=0.8\text{eV}$ ,  $E_{a, electrolyte}=0.9\text{eV}$ ,  $R_{cat, 850^\circ\text{C}}=$

$0.12\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,  $R_{an, 850^\circ\text{C}}=0.06\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,  $R_{electrolyte, 850^\circ\text{C}}=0.06\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,

$R_{diffusion, 850^\circ\text{C}}=0.07\Omega\cdot\text{cm}^2$

为了说明观察到的温度依赖性,有必要假设整个电池中的阴极性能比厚膜电解质上单独阴极测量的性能要好,这两种阴极的制备工艺相似。为了得到能合理反映电池性能的合适模型,主要是阴极反应的活化能必须低于 1eV,然而文献中一致认为活化能应该在 1.4~2eV 附近<sup>[42]</sup>。

图 10.12 采用的电阻值是最小电阻值,它是高极化下的电阻。如果基于阻抗数据比较,在极化很小的时候,电池性能和单电极研究期望的性能能很好地实

现一致<sup>[45]</sup>。这是由于低温时电池响应的非线性。如图 10.8 和图 10.10 所示, 至少在高温下(850℃), 当水蒸气含量很高时, 测量的电池性能线性很好。但是, 在低温时, 即使用湿的氢气,  $i$ - $V$  曲线也是非线性的。图 10.13 是一个例子<sup>[61]</sup>。从图 10.13 可以明显看出, 小电流负载下的电阻比大电流更容易导致高的  $E_{A, cell}$ 。

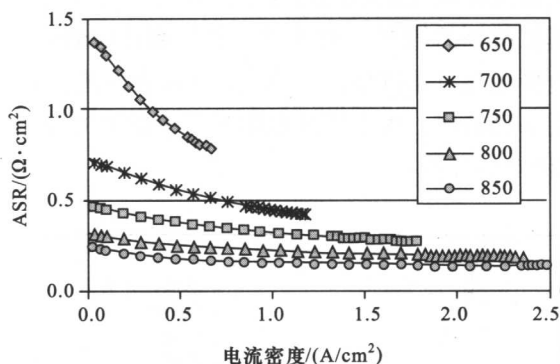


图 10.13 阳极支撑电池在不同温度下测试的且经过燃料利用率修正的面电池电阻( $ASR_{cor}$ )  
在流量为 30L/h 的氢气燃料中水蒸气约为 5%, 空气流量为 140L/h; 电池面积为 16cm<sup>2</sup>

#### 10.5.4 电池阻抗分析

从上述电极和电池测试结果比较中我们可以知道, 根据电极研究的结果将单电池中测量的总损失分解到它的组元是非常重要的。然而, 实际电池的阻抗谱, 只能将其部分分解。由于涉及很多过程, 实际得到的阻抗谱一般很难解释, 但是从阻抗谱中至少能将总损失分解为欧姆电阻( $R_s = R_{elyt} + R_{connect}$ )和极化电阻, 说明这些损失归因于化学、电化学和传递过程, 第 9 章有更详细的讨论。

图 10.14 给出了 4cm×4cm 电池, 在各种气体气氛下得到的阻抗谱<sup>[45]</sup>。很显然,  $R_s$  与气体组分无关, 若将阻抗曲线转换成一个等效电路, 考虑测量的感应系数, 则从阻抗谱中可以推断出  $R_s$  的精确值<sup>[62]</sup>。低频半圆与水的含量以及是否使用 He 或 N<sub>2</sub> 作为稀释剂有很大关系, 表明它与气体转化和气体扩散有关。

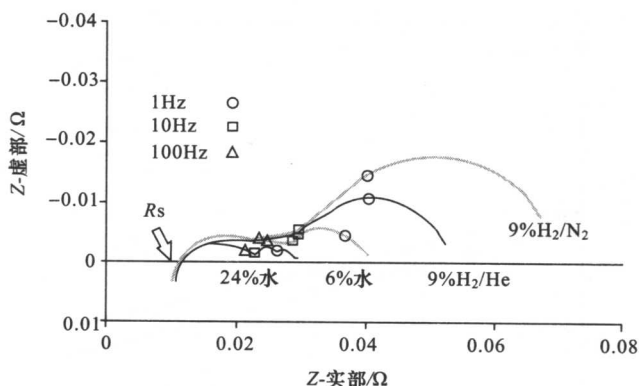


图 10.14 阳极支撑电池通入不同燃料气体时 850℃的阻抗谱图

其中两种测试条件为含水 24% 或 6% 的氢气/水蒸气混合气,另两种测试条件为采用氮气和氢气作稀释剂的稀释氢气;在稀释气体实验中水蒸气含量为约 6%;燃料变化时  $R_s$  不变,但是水蒸气含量和稀释剂种类均强烈影响低频半圆

## 10.6 电池测试中的漏气问题

电池测试中误差的一个主要来源是气体泄漏,或者空气从外部或从阴极腔穿过电解质的裂缝或孔进入阳极腔。图 10.15 是厚膜电解质电池在 1000℃ 下测试得到的  $i$ - $V$  曲线,表面看起来好像是正常的;只是开路电压比计算的  $E_{mf}$  值低得多,而且曲线稍微向下弯曲<sup>[44]</sup>。开路电压低通常意味着空气泄漏到阳极,因为正常情况下空气流比燃气流大;因此,阴极腔的压力比阳极腔的压力略高一点。如图 10.15 所示,大约有 50% 的氢气转化为水。如果式(1)使用开路电压值代替进气处的电动势 ( $E_{mf}$ ),计算出 1000℃ 时 ASR 为  $0.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。然而,这种电池在 1000℃ 的 ASR 值公认为  $0.3 \sim 0.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。用  $E_{mf}$  值代替开路电压值,且使用电池电压为 0.75V 时的电流密度,实际得到的 ASR 值为  $0.35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这和期望值在数值上的一致有些偶然性,但是对于测试中出现泄漏的电池,这是一个通常的经验;尽管基于测量的 OCV 值计算的电阻值较低,但是它们的发电能力相似于或低于其他可比较的电池。

大量的空气局部地泄漏到阳极腔(例如在电池边缘),由于氢气燃烧会引起温度升高;如果热电偶放在电池中心,就测量不到这个温度升高。温度升高会降低电池局部电阻。

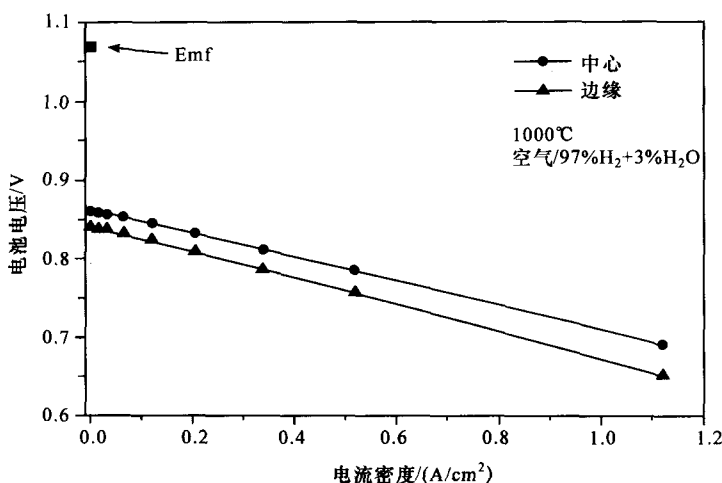


图 10.15 空气明显泄漏入阳极腔的测试中“厚电解质”Ni-金属陶瓷/YSZ/LSM 电池的  $i$ - $V$  曲线<sup>[44]</sup>

该电池是在如文献[19]所描述的装置中测试的,用金丝密封

然而,温度升高不能解释为什么表现 ASR 值与真实值的偏差超过一半。由于电池局部漏气引起燃料组分的显著变化会产生电池内部电流,即电池中局部高电动势  $E_{mf}$  部分作为燃料电池模式的负载,而其他电动势  $E_{mf}$  低于开路电压的部分,则作为电解槽模式的负载。当电池带外部负载时,内部电流随电池电压降低而降低。温度和燃料组成发生相应变化,因此局部内阻也发生变化。

### 气体泄漏程度评价

气体泄漏对电池测试的影响分为两个部分:一是由于漏入的  $O_2$  与  $H_2$  反应产生  $H_2O$  导致电动势  $E_{mf}$  降低,二是由于相对周围环境压力梯度导致燃料体积减少影响燃料利用率。在一个测试装置的燃料管线中,气体泄漏可能发生在电池前、电池中或电池后。电池前的泄漏影响设定的燃料量与组成,然而,实际的平均燃料组成可以从电池开路电压得到。电池后的泄漏对电池测试不重要,除非要分析废气。电池中或封接中的泄漏会导致整个电池中气体组成不均匀,即使在开路条件下也会这样。

假设氧气(空气)漏入燃料腔,根据测量的 OCV 与通过能斯特方程计算出的  $E_{mf}$  间的偏差,可以估算出燃料损失。图 10.16<sup>[16]</sup> 给出了一系列在  $850^\circ\text{C}$  时的这种曲线<sup>[46]</sup>。当已知进气中水的百分比时,可以根据 OCV- $E_{mf}$  的偏差估计出氢气的损失。从另一个角度观察这些曲线,可以看出,当进气含水 3% 时,氢气损失(例如进气的 5%)导致电动势降低 60mV,而当进气中含水为 50% 时,只降低 5mV。

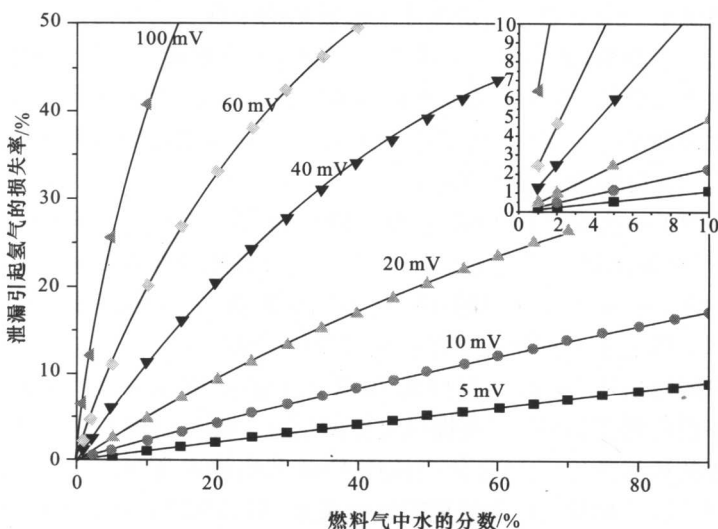


图 10.16 观察到的偏离(OCV-Emf,单位为 mV)转换为 850℃下通入氢气损失的百分比与  $H_2/H_2O$  混合燃料气中水含量的函数关系<sup>[46]</sup>

这个发现可以用来评价测试系统的泄漏率,这个系统中混合气体含水较少,并将观察到的泄漏转换为进气中含水较多的测试中。有一个可行的方法可以将测试时封接处的泄漏减到最小,即建立一个还原的吹扫环境,例如,如图 10.5(a)在测试腔外面使用含 3% 氢气的氮气。这样可使氢气的压力梯度降低一个数量级,并且可以防止泄漏氧气的进入。氧气和氢气的反应以及其生产物水都对阴极气体电势影响不大,例如,空气中注入 5% 的氢气,850℃时只能将电势降低 7mV。

电解质的电子泄漏原则上是对 Emf 和 OCV 不同的另一个解释。在这种电子泄漏情况下,电子电导随电池电压降低,可得到一条很平滑的  $i$ - $V$  曲线。

当 OCV 和理论 Emf 值相差很大时,需要特别注意。为了详尽评价电池性能,在 OCV 测量值和 Emf 计算值很接近(约 10mV)时,与 Emf 相比用 OCV 计算电阻更合理,从而避免电解质和封料的气密性问题与电池电阻问题混在一起。(如果计算的目的是进行经济评价或研究系统,显然应该根据 Emf 计算。)然而,如果测量到 Emf 与 OCV 相差太大,则只有当确认泄漏已经均匀地分布在整個电池中时,才可以用 OCV 值代替气体进口处的 Emf 值。

## 10.7 小 结

本章讨论了应用于 SOFC 中电化学测试的主要类型,并概述为获得有意义的测试结果,需要详细关注的主要问题。

电极测试中一个重要方面是保证三电极结构中合适的几何位置。在实际中要做到这一点是很难的,因为电极支撑电池中的电解质很薄。但是,即使测试单电极的几何结构是合理的,这种测试也不是一种完美的方法,因为各个电池组元对电池电阻的贡献之和不等于实际测量的电池总电阻。这可能是因为表征电极性能的电池制备工艺和实际电池制备工艺不同。

另外重要的一点是气体泄漏,它可以使性能数据产生很大偏差。因为有气体泄漏,电池很容易比周围环境温度高,使电池表征性能比在更好的控制条件下测试的单电极性能好。由于气体泄漏,电极(通常是阳极)的气体组成和设定的组成也不一样。本章阐述了一种评价气体泄漏程度的方法。

建议采用容易从  $i$ - $V$  曲线推导出 ASR 的方法报道电池测试结果。对于有限燃料利用率效应修正 ASR,需要提供足够的信息。燃料组成的选择也要较好地反映实际电池的运行条件。ASR 值应该用 Emf 和电池电压(0.5~0.7V)以及相应的电流密度计算。如果  $i$ - $V$  曲线偏离线性很远,则 ASR 微分值没有实际意义。

#### 参 考 文 献

- [1] K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics – Theoretical and Experimental Aspects*, Academic Press, New York, 1967.
- [2] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970.
- [3] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985.
- [4] R. A. Rapp and D. A. Shores, in *Physicochemical Measurements in Metal Research, Part 2*, ed. R. A. Rapp, Wiley Interscience, New York, 1970, pp. 123–192.
- [5] M. Kleitz, P. Fabry and E. Schouler, in *Fast Ion Transport in Solids*, ed. W. van Gool, North-Holland, Amsterdam, 1973, pp. 439–451.
- [6] P. H. Bottelberghs, in *Solid Electrolytes*, eds. P. Hagenmuller and W. van Gool, Academic Press, New York, 1978, pp. 145–172.
- [7] J. A. Kilner and B. C. H. Steele, in *Non-stoichiometric Oxides*, ed. O. T. Sørensen, Academic Press, 1981, pp. 233–269.
- [8] H. L. Tuller, *ibid.*, pp. 271–335.
- [9] H. Rickert, *Electrochemistry of Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [10] I. Riess, in *Solid State Electrochemistry*, eds. P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, CRC Press, New York, 1997, pp. 233–268.
- [11] I. Riess and J. Schoonman, *ibid.*, pp. 269–294.
- [12] W. Weppner, *ibid.*, pp. 295–327.
- [13] S. C. Singhal, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 37.

- [14] H. J. Beie, L. Blum, W. Drenckhahn, H. Greiner, B. Rudolf and H. Schichl, *ibid.*, p. 51.
- [15] K. Honneger, E. Batawi, Ch. Sprecher and R. Diethelm, *ibid.*, p. 321.
- [16] K. Kendall, R. C. Copcutt and G. Sales, *ibid.*, p. 283.
- [17] K. Eguchi, H. Mitsuyasu, Y. Mishima, M. Ohtaki and H. Arai, *ibid.*, p. 358.
- [18] J.-W. Kim, A. V. Virkar, K.-Z. Fung, K. Mehta and S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 69.
- [19] C. Bagger, E. Hennesø and M. Mogensen, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, eds. S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4, 1993, p. 756.
- [20] S. C. Singhal, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 305.
- [21] J. Sukkel, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Oberrohrdorf, Switzerland, 2000, p. 159.
- [22] R. Diethelm, E. Batawi and H. Honneger, *ibid.*, p. 183.
- [23] K. Kendall, C. Finnerty and G. A. Tompsett, *ibid.*, p. 115.
- [24] K. Ahmed, J. Gamman and K. Foger, *Solid State Ionics*, **152-153** (2002) 485.
- [25] C. Bagger, M. Juhl, P. Vang Hendriksen, P. Halvor Larsen and M. Mogensen, in *Proceedings of the 2nd European SOFC Forum*, ed. B. Thorstensen, Oberrohrdorf, Switzerland, 1996, pp. 175-184.
- [26] L. G. J. de Haart, I. C. Vinke, A. Janke, H. Ringel and F. Tietz, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 111.
- [27] K. A. Nielsen, S. Linderorth, B. Kindl, J. B. Bilde-Sørensen and P. H. Larsen, in *Proceedings of the 5th European SOFC Forum*, ed. J. Huijsmans, Oberrohrdorf, Switzerland, 2002, p. 729.
- [28] W. J. Quadackers, H. Greiner, W. Kock, H. P. Buchkremer, H. Hilpert and D. Stover, in *Proceedings of the 2nd European SOFC Forum*, ed. B. Thorstensen, Oberrohrdorf, Switzerland, 1996, p. 297.
- [29] Y. Larring and T. Norby, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 3251.
- [30] M. Gödickemeier, K. Sasaki and L. J. Gauckler, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, p. 1072.
- [31] J. W. Erning, W. Schaffrath, U. Stimming, E. Syskakis and K. Wipperman, *ibid.*, p. 492.
- [32] F. H. van Heuveln, F. P. F. van Berkel and J. P. P. Huijsmans, in *14th Risø International Symposium on Materials Science*, eds. F. W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou and M. J. L. Østergård, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1993, p. 53.
- [33] C. Kleinlogel, M. Gödickemeier, K. Honneger and L. J. Gauckler, in *Proceedings 3rd Third International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, eds. T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrell, H. L. Tuller, A. C. Khandkar, M. Mogensen and W. Göpel, The Electrochemical

- Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-24, 1998, p. 1072.
- [34] M. Nagata, Y. Ito and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **67** (1994) 215.
- [35] T. Jacobsen and E. Skou, in *Materials and Processes*, Proceedings IEA Workshop, 28–31 Jan. 1997, Les Diablerets, Switzerland.
- [36] J. Winkler, P. V. Hendriksen, N. Bonanos and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1184.
- [37] G. Reinhardt and W. Göpel, in *Proceedings Third International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, eds. T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrell, H. L. Tuller, A. C. Khandkar, M. Mogensen and W. Göpel, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-24, 1998, p. 610.
- [38] S. B. Adler, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, E166 (2002).
- [39] M. Mogensen, P. V. Hendriksen and K. Kammer, in *Proceedings of the 5th European SOFC Forum*, ed. J. Huijsmans, Oberrohrdorf, Switzerland, 2002, p. 893.
- [40] M. J. Jørgensen, S. Primdahl and M. Mogensen, *Electrochem. Acta*, **44** (1999) 4195.
- [41] J. Fleig and J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) L302.
- [42] S. Primdahl and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2431.
- [43] A. Solheim, R. Tunold and R. Ødegård, in *Solid Oxide fuel Cells II*, eds. F. Gross, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, Commission of the European Communities, Luxembourg, EUR 13564EN, 1991, p. 297.
- [44] M. Mogensen, P. H. Larsen, P. V. Hendriksen, B. Kindl, C. Bagger and S. Linderoth, in *Solid Oxide fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-1, 1999, p. 904.
- [45] P. V. Hendriksen, S. Koch, M. Mogensen, Y. L. Liu and P. H. Larsen, in *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2003-07, 2003, p. 1147.
- [46] S. Primdahl, P. V. Hendriksen, P. H. Larsen, B. Kindl and M. Mogensen, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 932.
- [47] N. Q. Minh, in *1994 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, 1994, p. 577.
- [48] T. Tsai and S. A. Barnett, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, p. 274.
- [49] L. G. J. de Haart, T. Hauber, K. Mayer and U. Stimming, in *Proceedings of the Second European SOFC Forum*, ed. B. Thorstensen, Oberrohrdorf, Switzerland, 1996, p. 229.
- [50] S. de Souza, S. J. Visco and L. C. de Jonghe, in *Proceedings of the Second European SOFC Forum*, ed. B. Thorstensen, Oberrohrdorf, Switzerland,



- 1996, p. 677.
- [51] S. C. Singhal, in *Proceedings of the 17th Risø International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*, eds. F. W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderth, M. Mogensen and B. Zachau-Christiansen, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1996, p. 123.
- [52] S. Primdahl and M. Mogensen, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 530.
- [53] M. Brown, S. Primdahl and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 475.
- [54] M. J. Jørgensen and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A433.
- [55] M. J. Jørgensen, Risø National Laboratory, personal communication.
- [56] E. P. Murray, T. Tsai and S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, **110** (1998) 235.
- [57] S. Primdahl, M. J. Jørgensen, C. Bagger and B. Kindl, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, p. 793.
- [58] Unpublished data, Risø National Laboratory.
- [59] M. Kleitz, T. Kloidt and L. Dessemond, in *Proceedings of the 14th Risø International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors*, eds. F. W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou and M. J. L. Østergård, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1993, p. 89.
- [60] N. Sakai, K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, H. Yokokawa, Y. P. Xiong and M. B. Phillips, *Electrochemistry*, **68** (2000) 499.
- [61] W. G. Wang, R. Barfod, P. H. Larsen, K. Kammer, J. J. Bentzen, P. V. Hendriksen and M. Mogensen, in *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2003-07, 2003, p. 400.
- [62] N. Bonanos, P. Holtappels and M. Juhl Jørgensen, in *Proceedings of the 5th European SOFC Forum*, ed. J. Huijsmans, Oberrohrdorf, Switzerland, 2002, p. 578.

# 第 11 章 电池、电池堆和系统模型

Mohammad A. Khaleel 和 J. Robert Selman

## 术语

$c_i$	物质 $i$ 的质量分数
$c_p$	比热容
$c_{r, \text{electrode}}$	电极处反应物浓度
$c_{r, \text{bulk}}$	气道内反应物浓度
$c_{p, \text{electrode}}$	电极处生成物浓度
$c_{p, \text{bulk}}$	气道内生成物浓度
$d$	1/2 平板厚度
$D_h$	水力直径
$D_{ij}, D_{\text{O}_2\text{-N}_2}, D_{\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}}$	二元扩散系数
$D_{im}$	物质 $i$ 在混合物中的多组分扩散系数
$D_{\text{eff(a)}}$	阳极有效扩散系数
$D_{\text{eff(c)}}$	阴极有效扩散系数
$dr_y/dt$	物质 $y$ 的摩尔转化率 ( $y = \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$ )
$dr_f/dt$	正向反应速率
$dr_b/dt$	逆向反应速率
$E$	杨氏模量
$E_{\text{eq}}$ 或 $E^0$	平衡(开路)电压
$E_{\text{H}_2}$	活化能
$E_{\text{total}}$	总能量(单位时间内传输)
$E^k$	湍流动能
$F$	Farady 常量
$g$	重力加速度
$\Delta G^0$	反应的标准吉布斯自由能变
$\Delta G^0_{\text{shift}}$	变换反应标准吉布斯自由能变
$h$	传热系数
$h_1, h_2$	分别为 1 层和 2 层厚度
$\Delta H$	生成焓

$I, i$	电流密度
$i_0$	交换电流密度
$i_{\text{H}_2}$	$\text{H}_2$ 传输极限电流密度
$i_{\text{O}_2}$	$\text{O}_2$ 传输极限电流密度
$i_c$	浓度极限电流
$k_1$	变换反应速率常数
$k_{\text{H}_2}$	$\text{H}_2$ 氧化反应速率常数
$k_{\text{CO}}$	$\text{CO}$ 氧化反应速率常数
$K_{\text{shift}}$	变换反应平衡常数
$l$	气流路径长度
$l_a, l_c$	阳极、阴极厚度
$m_1, m_2, m_3, m_4$	反应级数
$m$	Weibull 参数
$n$	边界单位法向矢量
$p_{\text{H}_2}$	阳极腔内 $\text{H}_2$ 的分压
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	阳极腔内 $\text{H}_2\text{O}$ 的分压
$p_{\text{O}_2, c}$	阴极腔内 $\text{O}_2$ 的分压
$p_{\text{O}_2, a}$	阳极腔内 $\text{O}_2$ 的分压
$p$	气流压力
$P_{\text{cell}}$	电池功率密度
$P_{\text{stack}}$	电池堆功率密度
$P_{\text{ex}}$	电功率
$p$	产物
$Q$	非黏性体积生成热项
$Q_{\text{gen}}$	生成热
$Q_{\text{ohm}}$	欧姆热
$Q_{\text{irr}}$	不可逆热
$Q_{\text{rev, a}}$	阳极可逆热
$Q_{\text{rev, c}}$	阴极可逆热
$Q_{\text{rev, total}}$	总可逆热
$Q_{\text{vis}}$	黏性生成热项
$R$	摩尔气体常量
$R_i$	欧姆电阻
$Re$	Renolds 数
$r$	反应物

$S_i$	物质 $i$ 的熵 ( $i = \text{O}_2, \text{O}^{2-}, \text{el}$ )
$T$	温度
$T_s, T_f$	固体和流体温度
$\Delta T$	温度变化量
$t$	时间
$U_i$	物质 $i$ 扩散速率
$U_f$	燃料利用率
$V$	电压
$V_c$	阴极孔隙率
$V_a$	阳极孔隙率
$V^{\text{thn}}$	热中性电压
$v$	流速
$W$	韦伯 (Weibull) 函数, 故障概率
$W_v$	黏性功
$z$	参与电极反应的电子数
希腊字母	
$\alpha$	阳极迁移系数
$\beta$	热膨胀系数
$\gamma_i$	电阻率
$\epsilon_{\text{el}}$	燃料电池电效率
$\eta$	过电势或极化
$\eta_A$	阳极极化
$\eta_a$	活化极化
$\eta_c$	阴极极化
$\eta_c$	浓差极化
$\eta_{\text{Ca}}, \eta_{\text{Cc}}, \eta_{\text{Aa}}, \eta_{\text{Ac}}$	阴极活化极化, 阴极浓差极化, 阳极活化极化, 阳极浓差极化
$\lambda$	热导率
$\mu_e$	有效黏度
$\nu$	泊松比
$\rho_i$	物质 $i$ 的密度
$\sigma_e$	电子电导率
$\sigma_{\text{eff}}$	有效离子电导率
$\sigma_{\text{ion}}$	离子电导率
$\sigma, \sigma_1, \sigma_x, \sigma_y$	热应力

$\sigma_0$	韦伯函数中的材料特征应力
$\tau_a, \tau_c$	阳极曲折因子和阴极曲折因子
$\tau_i$	非牛顿黏性损失
$\Phi$	电动势
$\omega_i$	物质 $i$ 的生成速率
$\Omega_k$	$k$ 方向的动量源项

## 11.1 引言

用数学模型预测 SOFC 的性能有助于人们对其理解和开发,对温度、材料、几何形状、尺寸、燃料、燃料重整及其相关性能的研究。当人们还不清楚其物理性质或反应动力学时,可以根据小型的实验电池的数据建立数学模型,并对其进行评估。通过适当模拟小型实验电池的性能,可得出大型的电池或电池堆性能的相关参数。对电池或电池堆的模拟可以确定各种设计方案和运行参数的影响,其中,运行参数包括:发电功率、燃料转化效率、电池可达到的最高温度、温度梯度引起的应力、电解质和电极及连接体的热膨胀性等。

因此,模型是一种重要的优化设计工具。可以帮助人们解决一些重要的实际问题,例如:什么样的空气和燃料的流率可以避免温度过高或压力的急剧下降;再如,提高电池性能的问题,及通过对电池和电极的模拟指导新型材料改进的研发问题。因此,数学模拟可以指导技术的发展,检验各种设计特性,评估材料或制备工艺的有效性,以及从一系列可行的参数中选择最佳运行条件。

目前,有多种建模方法。其中部分着眼于如热力学、气流、化学和电化学子系统,另一部分着眼于完整的系统。由于这些子系统是在不同量级表征的,故其模型也处于不同量级,从模拟构成电池的原子/分子,到模拟电池、电池堆,最后再到模拟整个系统。

本章主要从电池及电池堆的角度对 SOFC 建模进行讨论,还提供了大量电极建模信息以及一些系统建模信息。对模型的初步讨论中,首先从流体力学和转移现象(SOFC 作为热和质交换器)的角度对 SOFC 电池和电池堆进行研究。11.3 节讨论了适合于整个电池堆连续统电化学模型(SOFC 作为电化学发电机)。11.4 节对各种化学反应(SOFC 作为化学反应器)进行了详细讨论,这些反应受燃料组成和电化学转化热效应的影响。11.5 节对电池和电池堆的建模方法进行了讨论;11.6 节简要讨论了建立 SOFC 系统模型的主要方法(SOFC 作为系统的一部分);11.7 节对 SOFC 电池和电池堆的热分析和热应力建模方法进行了综合讨论;11.8 节具体讨论了适合电极设计和微观结构的微米级电化学建模。最后,11.9 节概述了解释与 SOFC 性能相关的动力学和力学问题的分子建模方法。

## 11.2 气流模型和热模型

在燃料电池的运行过程中,气流、热、化学和电化学系统之间存在着内在联系。热的产生和吸收影响着温度分布和气流速率。气流分布可能导致异常的,甚至危险的运行状态<sup>[1]</sup>。由于各材料热膨胀系数不同,电池瞬时或稳态运行中的温度梯度引起的应力会导致其无法正常运行。阳极、电解质和阴极材料间的相互扩散,可能会引起电池性能逐渐衰减。运用流体力学中的守恒定律可计算流量和温度<sup>[2]</sup>。

### 11.2.1 质量平衡

混合反应气中某种物质的质量由质量连续性方程确定:

$$\partial \rho_i / \partial t + \nabla \cdot [\rho_i (v + U_i)] = \omega_i \quad (1)$$

式中,  $\rho_i$  是物质密度;  $v$  是流速;  $U_i$  是物质扩散速率;  $t$  是时间;  $\omega_i$  是化学(电化学)反应中物质  $i$  的生成速率。物质  $i$  扩散的质量流量( $\rho_i U_i$ )可通过 Fick 定律近似计算:

$$\rho_i U_i = -\rho D_m \nabla c_i \quad (2)$$

式中,  $c_i$  是物质  $i$  的质量分数( $\rho_i / \rho$ );  $D_m$  是混合物中物质  $i$  的多组分扩散系数,即二元扩散系数  $D_{ij}$  的加权平均值,其中  $D_{ij}$  是受物质  $j$  影响的物质  $i$  的扩散系数。根据混合气体的组成,一般假设  $D_m$  为常数。若混合物中存在主要物质  $k$ ,则多组分扩散系数  $D_m$  由二元扩散系数  $D_{*k}$  计算。

### 11.2.2 动量守恒

质量平衡只有在流动状态才能用来确定燃料电池中任一点的物质浓度和流量(从理论或实验得出的非经验的)。当流动状态为未知状态时,需要结合动量守恒方程(又称运动方程)和质量平衡方程来确定速率和浓度的变化曲线。通过气体动量守恒得出了下面的 Navier-Stokes 方程,其中  $k$  代表坐标系中  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴的任意一个方向。

$$\partial(\rho v_k) / \partial t + \nabla \cdot (\rho v_k v) = \rho g_k - \partial p / \partial x_k + \nabla \cdot (\mu_e \nabla v_k) + \Omega_k + \tau_k \quad (3)$$

式中,  $p$  为压力;  $g$  为重力加速度;  $\mu_e$  为有效黏度;  $\tau_k$  为除牛顿黏性损失外的其他黏性损失(在 SOFC 气流中可以忽略);  $\Omega_k$  为自定义源项,代表电极腔流场边界气流流入和流出量。

式(3)对气体流动进行了详细的描述。完整的分析需要严格的流体力学计算(CFD)工具。启动过程、过渡过程以及特定运行参数的变化均会对流量和浓度的变化曲线产生巨大影响,但对电池的各种电化学特性的影响程度各不相同。有时,

需要对问题进行简化。比如,假设气流呈层流状态,从而降低计算成本,并且对特殊流动状态的气流进行快速估算。例如,在通道中,层流的压降可以由下式估算:

$$\Delta p = (1/2)\rho v^2 fl / (Re D_h) \quad (4)$$

式中, $Re$  为基于  $D_h$  的 Reynolds 数; $D_h$  为水力直径; $l$  为气流路径长度; $f$  取决于管道截面的形状,方形管道的  $f$  为 56.8、圆形管道的  $f$  为 64<sup>[3]</sup>。这种简化可以有效地降低计算成本<sup>[4]</sup>。

### 11.2.3 能量守恒

气相中的温度场和局部热流量可通过能量守恒确定:

$$\partial(\rho c_p T) / \partial t + \nabla \cdot (\rho c_p T \mathbf{v}) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q + \partial p / \partial t + Q_{vis} + W^v + E^k \quad (5)$$

式中, $c_p$  为比热容; $\lambda$  为热导率; $Q$  为非黏性体积生成热; $Q_{vis}$  为黏性生成热; $W^v$  为黏性功; $E^k$  为湍流动能。体积热源  $Q$  代表电化学反应热(平面热源在空间体内进行传递)、化学反应热(如碳氢化合物重整的热量、水煤气变换反应的热量)和焦耳热(由电解质和电极的欧姆电阻产生的热量)。不考虑后面 4 个项,式(5)也适用于燃料电池的固体组件。这些组元由阳极/电解质/阴极(positive electrode/electrolyte/negative electrode, PEN)和连接体(interconnect, IC)或双极板构成。在热传导模型中,有时是以 PEN 的整体性能进行建模的。

电池组件边界间的热传导可由式(5)解释的边界热流,或作为一种体积热源来解释。由于界面热传导,形成这些热源参数的途径主要包括两种<sup>[5]</sup>:

(1) 在电池组元与气流之间,例如,在阳极或 PEN 的阳极侧与燃料气流之间;或是连接体与氧化气流之间。对流热传导系数  $h$  对此类热传导进行了准确的描述。

(2) 在相邻具有不同热导系数  $\lambda_i$  (其中  $i$  代表阴极、阳极、电解质或连接体)的固体层之间,如 PEN,这种热传导可以用整体有效传导率表示。

另外,燃料气经过固体层(如 PEN 单元或连接体)向氧化气进行的热传导也可以用总热导系数描述。

对于固体与气流之间界面的对流热传递,可利用下面的连续条件<sup>[6]</sup>:

$$\lambda(x) \nabla T_s(x) \cdot \mathbf{n} = h[T_f(x) - T_s(x)] \quad (6)$$

式中, $\mathbf{n}$  为边界的单位法向矢量; $h$  为传热系数; $T_s(x)$  和  $T_f(x)$  分别为界面上  $x$  点的固体和气流温度。热传递也可通过辐射进行,既可从固相传到气相,也可从固相穿过气相再传到固相,且可用式(6)的不同形式表示。辐射热传递对于高温 SOFC 系统尤为重要(例如管式 SOFC 发电机)<sup>[7,8]</sup>。

上述方程忽略与时间相关的变量后,可对稳态过程进行模拟。然而,对于过渡状态的模拟,如启动过程和负载变化过程(改变输出),则需要方程的标准形式。

综合运用流体和热模型可以有效地解决 SOFC 的多种设计问题。例如,应用

于汽车时,燃料电池堆启动或快速冷却过程中产生的内部热应力不能超出允许的范围。因此,同整个电池堆的传热和传质模型一样,建立详细的气流模型对分析瞬时温度分布是非常必要的,此外,热模型还可对热应力进行预测。

例如,图 11.1 是一种典型平板式电池堆模型的几何形态<sup>[9]</sup>。图的左上角显示了整个电池堆的外形。在电池堆的左侧底部输入预热空气,空气穿过连接体通道,与 PEN 接触,从而进一步加热,然后从右下部排出。燃料电池(阳极)侧的歧管与空气电极侧歧管一样,出口的歧管要比入口的歧管宽。图 11.1 的右上角,是电池堆的电子放大图,显示了极板格栅的详细情况。在活化区,单个气道的详细情况通过多孔介质模型进行模拟。

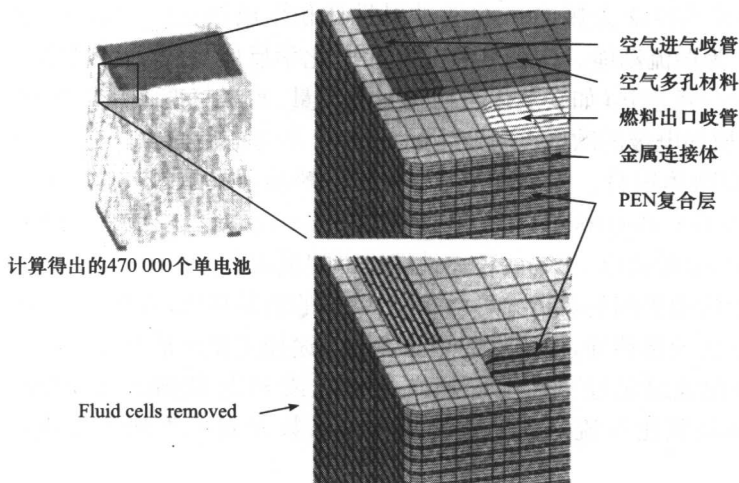


图 11.1 结合气流和热计算的电池堆模型的几何形状

如图 11.2 所示,用商用计算流体力学(CFD)软件 STAR-CD 获得启动 5min 后连接体中的温度分布,连接体具有最大的温度梯度。

根据电池堆内部热梯度建立的应力预测模型,可以预测瞬时运行状态的控制参数,并可使热应力减到最小。有关热应力模型的知识也能指导调整几何尺寸,从而有助于减小应力。根据启动过程产生的热应力值,可将单个 PEN 和 IC 元件的尺寸确定在一定的范围内,这种热应力产生的原因是:每个组元的温度梯度不同,以及电池各组元热膨胀系数不匹配。根据热应力值,可适当改变歧管的结构和整个电池的尺寸。同时,在均匀流动状态下,这种模拟也能够对电池堆的几何尺寸进行优化。



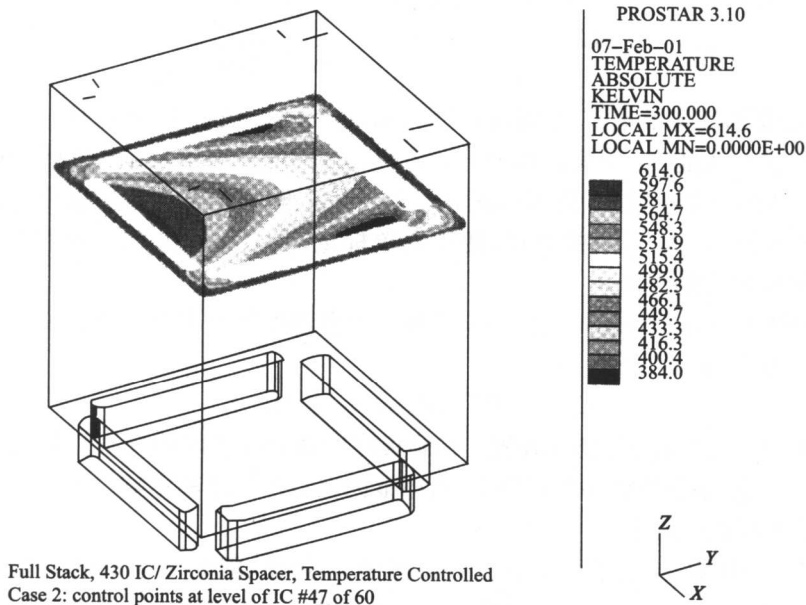


图 11.2 启动 5min 后连接体的温度分布

### 11.3 连续统电化学模型

SOFC 设计中最重要的是 PEN 中的电压和电流分布。这既与温度分布(由气流模型得出)相关,又与电极的电化学反应有关。电化学过程产生电和热,但是必须避免多余热量的产生,以防止其产生热应力而影响 SOFC 结构的稳定性。

根据电池性能和连续统理论,一种参数化的电化学模型可以对电极和电池性能进行模拟。通常用电压-电流关系或电流-电压( $I$ - $V$ )曲线来描述此类电化学模型,对于单电池来讲,这些参数又称为电池的有效特性和运行参数。在理想热力学条件下, $I$ - $V$  曲线描述了特定电流对应的电压损失,这种损失称为过电势或极化( $\eta$ )。对于给定材料、结构特性和运行参数(气体组成、压力、温度)的 PEN,电池的  $I$ - $V$  曲线是确定的。

与质量平衡和能量平衡类似,燃料电池的电压平衡方程如下<sup>[10]</sup>:

$$V(i) = E_{eq} - iR_i - \eta_c - \eta_A = E_{eq} - iR_i - \eta_{Ca} - \eta_{Cc} - \eta_{Aa} - \eta_{Ac} \quad (7)$$

式中, $E_{eq}$ 是平衡(开路)电压或电池电动势  $E_{mf}$ ;  $i$  是电流密度;  $iR_i$  是欧姆压降;  $\eta_c$  和  $\eta_A$  分别为阴极和阳极极化。式(7)表明每种极化可进一步分为活化极化(下标为 a)和浓差(扩散)极化(下标为 c)。

$E_{eq}$  取决于反应物分压, 产物分压以及温度。例如, 氢/氧燃料电池:

$$E_{eq} = -\frac{\Delta G^0}{2F} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2} p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2} = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2} p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2} \quad (8a)$$

式中,  $R$  是摩尔气体常量;  $T$  是温度;  $F$  是 Farady 常量。  $\Delta G^0$  是反应  $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$  的标准自由能变, 即反应物和产物在 1atm 标准压力下反应时的自由能变。式(8a)右边第一个参数  $E^0$  称为标准电池电势或标准电动势, 它只与温度有关。右边第二个参数  $p_{O_2}$  是  $p_{O_2,c}$  的缩写, 便于简单标记, 参数  $p_{H_2}$  和  $p_{H_2O}$  分别为  $H_2$  和  $H_2O$  在阳极腔内的分压。

一般情况下, 由 Nernst 方程确定的氧浓差电池电势可用来表示 SOFC 的热力学电池电势。

$$E_{eq} = (RT/4F) \ln(p_{O_2,c}/p_{O_2,a}) \quad (8b)$$

式(8b)中,  $p_{O_2,c}$  和  $p_{O_2,a}$  分别代表氧气在阴极腔内和阳极腔内的分压。从式(8b)中可得出, 空气泄漏会使开路电压降低, 对电池的运行产生不利影响。理想的封接技术要求将泄漏减到最少。

在式(7)中,  $R_i$  代表总面电阻。  $R_i$  是阴极、电解质、阳极、连接体和接触的欧姆电阻(单位是  $\Omega \cdot m^2$ )的总和。通常,  $R_i$  主要取决于电解质电阻, 并随运行温度的升高而减小。为了解释电解质的电子电导, 式(7)中都应该用有效欧姆电阻。有效电导率取决于所给电压, 并且通过包括电子电导率( $\sigma_e$ )在一起的离子电导率( $\sigma_{ion}$ )的修正值来表示, 具体如下<sup>[11, 12]</sup>:

$$\sigma_{eff} = \sigma_{ion} - \sigma_e / [\exp(2eV/kT) - 1] / [1 - \exp(-2e(E_0 - V)/kT)] \quad (9)$$

式(7)中最后一组参数  $\eta_{ca}$ 、 $\eta_{cc}$ 、 $\eta_{Aa}$  和  $\eta_{Ac}$  分别为阴极活化极化、阴极浓差极化、阳极活化极化和阳极浓差极化。通常, 它们与电流密度呈非线性关系, 但在低极化情况下, 可以近似为线性关系。

活化极化由各电极的电极反应动力学控制, 代表由电荷转移的活化能导致的电压损失。通常, 活化极化  $\eta_p$  与电流密度的关系由 Butler-Volmer 唯象方程表示<sup>[13]</sup>:

$$i = i_0 \{ \exp[-\alpha z F \eta_a / RT] - \exp[(1-\alpha) z F \eta_a / RT] \} \quad (10a)$$

式中,  $i_0$  是交换电流密度;  $\alpha$  是阳极迁移系数 ( $0 < \alpha < 1$ );  $z$  是参加电极反应的电子数。在平衡状态下, 交换电流密度与动态电子迁移速率相关。因此, 交换电流密度可表示为  $i_0 = P_x \exp(-E_{act}/RT)$ 。其中指前因子  $P_x$  和活化能  $E_{act}$  是电极和电解质界面的特征参数。动力学特性 ( $i_0$ 、 $\alpha$ 、 $z$ 、 $P_x$ 、 $E_{act}$ ) 不仅取决于形成反应界面的材料种类, 还取决于其微观结构<sup>[13, 14]</sup>。

微观结构之所以非常重要, 是因为电极反应是界面反应, 或者说是表面反应, 因此本质上比气相反应要慢。此外, 在 SOFC 中, 电极反应只发生在电极-电解质界面上的特定位置, 即在三相界面 (TPB) 上或其附近, 也就是固态电催化剂、电解质和气态反应物或产物汇集处。在典型的 SOFC 多孔电极中, 三相界面从几何角

度讲是一条 S 形曲线,其自身会形成一个非常有限的区域供离子迁移。但是,在 SOFC 电极中的电子迁移步骤只是复杂的反应机理中的一步(如同第 9 章中讨论的,在 11.8 节会进一步讨论)。在微观方面,SOFC 电极的活化区域在几纳米至几微米范围内的三相界面上,在界面上会发生中间反应物或产物的表面扩散。然而,通常多孔电极的整个内部区域的活性并不强。通常认为 SOFC 电极必须有足够大的反应界面,才能产生内部电流密度(通常称为迁移电流密度,用  $j$  表示),而且一般要比电极设计的(或外部)电流密度小 2~4 个数量级。因此,要减少 SOFC 电极的活化损失,就需要较大的内表面积。

因此,对电化学性能简单的连续统处理中(例如,在电势平衡方程中[式(7)],活化极化通常用式(10a)的设计电流密度  $i$  除以一个无量纲量  $a$  来计算,其中  $a$  代表内外活化面积的比值。

$$j = i/a = i_0 \{ \exp[-\alpha z F \eta_a / RT] - \exp[(1-\alpha) z F \eta_a / RT] \} \quad (10b)$$

对于给定的电极微观结构,参数  $a$  是确定的,并且可以通过已知条件估算,或者通过微观结构参数、物理化学表面积测量方法(例如,通过 BET 技术得出总的孔体积)或者专用的电化学测量方法(得出  $i_0 a$  的值)来测算。但是, $a$  一般很难准确确定,并可能随电流负载变化而显著改变。电极模型恰好可以用来确定这种变化,并且可在不依赖式(10)的情况下计算极化(详见 11.8 节)。

实际上,SOFC 的阴极活化损失要大于阳极活化损失,这是因为,阴极反应的  $i_0 a$  值小于阳极。其实,与低温情况一致,高温下(如 1000℃),所有类型的燃料电池氧的还原动力学极限都要大于氢的氧化动力学极限。

浓差极化是反应物迁移到反应区和产物迁移出反应区产生的电阻所造成的电压损失。因为 SOFC 电极微孔中的对流作用基本可以忽略,所以这种迁移是由于扩散而产生的。主体气体和与反应区接触的气体间的浓度差,产生了一个与整个 SOFC 电动势相对的浓差电势,即电压损失的主要原因,也就是浓差极化。因此,在阴极/电解质界面附近的阴极微孔中的氧分压要低于空气通道中的氧分压。氧越难通过多孔介质,阴极的浓差极化就越大。因此,阴极支撑电池中较厚的阴极使电池产生较高的浓差极化,即使在合适的电流密度下也是如此。为了在高电流密度条件下,将浓差极化降低到可接受的范围内,阴极要尽量薄,并且孔隙率和微孔尺寸要尽可能大。

如果反应区的反应物浓度变小,则过大的物质迁移电阻可能会引起限流。极端的情况是,浓度为零(或是可以忽略)。在此情况下,电流会达到一个稳定状态,称其为反应物的极限电流。经过简化,极限电流的概念可导出一个简单的单变量代数式,用于浓差极化的计算:

$$\eta_c = (RT/nF) \ln(1 - i/i_c) \quad (11)$$

式中,  $i_c$  是反应物的极限电流,对于阴极的  $O_2$ ,  $n=4$ ,对于阳极的  $H_2$  或  $CO$ ,  $n=2$ 。

某种物质的极限电流取决于此物质在周围混合气体中的扩散能力、分压以及电极的孔隙率、曲折因子和厚度。燃料为  $H_2$  时,极限电流密度可由下式计算<sup>[15]</sup>:

$$i_{H_2} = 2p_{H_2} D_{\text{eff}(a)} / (Cl_a) \quad (12)$$

而用空气作为氧化剂,  $O_2$  的极限电流密度为

$$i_{O_2} = (p_{O_2} D_{\text{eff}(c)} / Cl_c) [p / (p - p_{O_2}^0)] \quad (13)$$

式中,  $p$  为空气压力;  $l_a$  和  $l_c$  分别为阳极和阴极厚度,有效扩散系数由二元扩散系数、孔隙率  $V_{c/a}$  和曲折因子  $\tau_{c/a}$  确定:

$$D_{\text{eff}(c)} = V_c D_{O_2-N_2} / \tau_c \quad (14a)$$

$$D_{\text{eff}(a)} = V_a D_{H_2-H_2O} / \tau_a \quad (14b)$$

燃料为 CO 时可得到类似的结果。因为阳极二元扩散系数  $D_{H_2-H_2O}$  约为阴极二元扩散系数  $D_{O_2-N_2}$  的 4 倍,在厚度、孔隙率和曲折因子均分别近似相等的情况下,阴极的浓差极化比阳极浓差极化大得多。因此较厚的阳极也不会产生过大的电压损失。这正是在薄电解质中温 SOFC 中,阳极支撑设计比阴极支撑更受人们青睐的原因。

基于上述讨论, PEN 的  $I-V$  曲线取决于材料的特性、电极结构以及运行参数,如气体组成、压力和温度。运用简单的一级电化学模型和电势平衡[式(7)],联立各种极化贡献的简化表达式,如式(8a)、(10b)和(11)至(14b),可以预测出  $I-V$  曲线。从优化拟合曲线可以确定材料和结构特性,如  $R_i$  和  $i_{0a}$  是无法直接测量的。电极面积足够大的电池往往具有较高的燃料和氧化剂利用率。电池的温度和气体分压部分取决于电化学和化学转化程度(即燃料和氧化剂的利用率)。电化学模型在预测  $I-V$  曲线同时,也可得到电流分布、温度分布和其他所需的值。

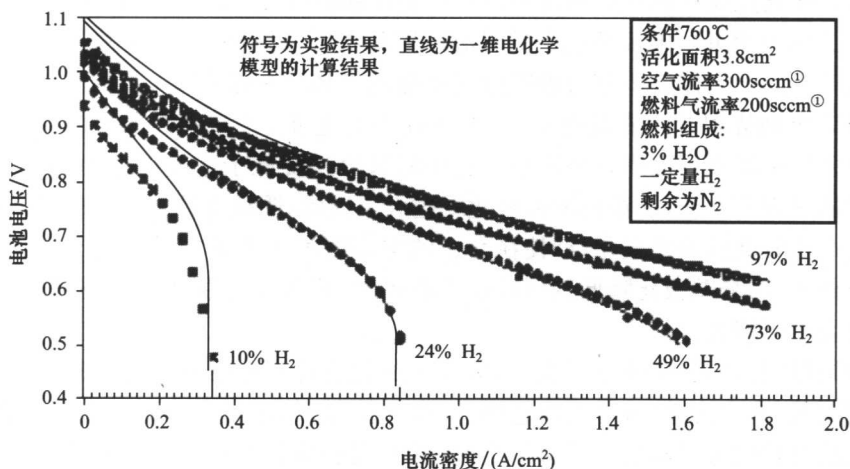


图 11.3 预测和测量的电池  $I-V$  曲线<sup>[14]</sup>

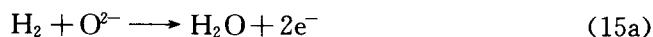
① sccm 为非法定单位符号,为英文 standard cubic centimeter per minute 的缩写,表示标准毫升每分钟。

图 11.3 显示出等温条件下,不同燃料组成的小电池的理论 and 实验  $I-V$  曲线<sup>[14]</sup>。通过对燃料配比为 97% $H_2$  和 3% $H_2O$  的混合物的实验数据进行拟合可以得到材料的特性。如图所示,简化的理论可以合理预测燃料组成下的  $I-V$  曲线的变化。

如果能使电极实验的电流密度-过电势( $i-\eta$ )曲线与图 11.3 中的曲线吻合,那么就能获得 SOFC 电极微观结构的准确信息。而对于更复杂的多孔电极模型的预测,将在 11.8 节中进行讨论。

## 11.4 化学反应和速率方程

电池运行时,热量的产生速率(热流模型中所需的基本参数)取决于不同的化学和电化学反应速率。这些反应通常比较复杂,例如,燃料气中的甲烷可能会在进入电极前经过重整,所以产生的总热量由多个阳极反应决定,例如:



另一方面,阴极反应具有单化学计量比



热量与反应的焓变有关,由反应(15a)和(15b)和(15e)的 Gibbs 自由能变推导出燃料电池的 Nernst 电势。如果系统达到化学平衡,那么燃料的组成、生成热、Nernst 电势都可通过热力学理论计算。但是,通常很难达到化学平衡。在这种情况下,只能近似估算燃料的组成和其他参数,而不能精确计算。电化学和化学反应机理非常复杂,很难准确理解。

例如,阳极氢的氧化可能涉及解离的氢吸附到电催化剂(如镍)表面,氢原子表面扩散,在活化反应区附近吸附的氢原子被氧离子氧化产生电子迁移,以及形成  $H_2O$  的解析等过程。大量不稳定的未知物质(如  $OH$ )可能作为反应的中间产物而发挥一定作用。在化学反应中也是如此,中间产物同样起着作用。 $CH_4$  可能会氧化,如  $CH_4 + O \longrightarrow CH_2O + H_2$  和  $CH_4 + O \longrightarrow CH_3OH$ ,结果,在 SOFC 中,生成化学物质如( $CH_3OH$  或  $CH_2O$ )的同时伴随着能量损失。类似的,反应中间产物(如吸附的氧原子或氧离子)也起着一定作用。

因此,当无法达到平衡时,必须用表观动力参数(有效速率常数)来表示反应速率。描述电化学反应速率的参数包括上面提到的交换电流密度、迁移系数、活化焓以及指前因子和反应物的反应级数。这些参数与单一速率控制步骤之间没有必然联系,在电化学理论中,常作为假设条件。通过研究  $i-\eta$  曲线(为电极电势、温度和

反应物浓度的函数), 会发现反应机理和迁移过程的微观形态(如表面扩散)对运动速率的决定作用。这需要专门的电化学模型, 此方面内容将在 11.8 节中进行讨论。

化学反应可用类似方法, 并参照一个有效的动力学参数进行分析。在缺乏反应机理的相关知识情况下, 可拟定适当的实验数据, 运用简单的动力学模型确定有效速率常数和其他反应动力学参数。例如,  $\text{CH}_4$  水蒸气重整反应(15c)的转化率可用下面的实验方程确定<sup>[16]</sup>:

$$dr_{\text{CH}_4}/dt = k_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4}^{m_1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{m_2} \exp(-E_{\text{CH}_4}/RT) \quad (16)$$

在式(16)中, 不同的材料和数据会有不同的参数值。由于电池材料、制备工艺和运行温度的不同, 会有不同的  $m_1$  和  $m_2$  值<sup>[16~18]</sup>。也有人提出了基于不同动力学模型的速率表达式<sup>[19]</sup>。对于实际可行的模型, 要根据系统要求匹配适当的参数。在给定  $\text{CH}_4$  质量平衡的前提下, 式(16)表示  $\text{CH}_4$  质量转换项, 式(1)为其标准形式。

从式(16)得知, 由于要考虑 5 种或更多的气体物质, 所以有效速率常数的方法对于向阳极燃料为  $\text{CH}_4$  的情况尤为有效。 $\text{CH}_4$  水蒸气重整和  $\text{CO}$  变换反应  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  的正向过程产生  $\text{H}_2$ , 而逆向过程和氢气在阳极的氧化都需要消耗氢气, 所以  $\text{H}_2$  的总摩尔转化率是

$$dr_{\text{H}_2}/dt = 3dr_{\text{CH}_4}/dt + dr_{\text{f}}/dt - dr_{\text{b}}/dt - dr_{\text{H}_2}/dt(\text{氧化}) \quad (17a)$$

这里

$$dr_{\text{f}}/dt = k_1 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (17b)$$

$$dr_{\text{b}}/dt = k_1 K_{\text{shift}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} \quad (17c)$$

式中,  $k_1$  是量纲为  $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2}]$  的常数。从热力学角度, 转移反应的平衡常数由下式确定:

$$k_{\text{shift}} = \exp(-\Delta G_{\text{shift}}^0/RT) \quad (18)$$

式中,  $\Delta G_{\text{shift}}^0$  是温度  $T$  时变换反应的标准 Gibbs 自由能变, 并且可由 298K 时的标准 Gibbs 自由能变( $\Delta G_{298\text{K}}^0$ )和 298K 时的标准焓变( $\Delta H_{298\text{K}}^0$ )计算得出,  $\Delta H_{298\text{K}}^0$  由反应物和产物的热容(温度的函数)计算得出。

氢气在阳极的氧化速率与氢气氧化的电流密度成正比。如 11.3 节中讨论的, 电化学模型得出的电流密度遵循含有受浓度影响的交换电流密度的 Butler-Volmer 方程[方程(10a)和(10b)], 交换电流密度  $i_0$  对于氢气的氧化过程是定值。对于气相反应的计算, 很容易将式(10b)简化为含有经验速率常数  $k_{\text{H}_2}$ 、反应级数  $m_3$  和活化能  $E_{\text{H}_2}$  的有效速率表达式:

$$dr_{\text{H}_2}/dt(\text{氧化}) = k_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}^{m_3} \exp(-E_{\text{H}_2}/RT) \quad (19)$$

同理, CO 在阳极的氧化速率也可用有效速率表示:

$$dr_{\text{CO}}/dt(\text{氧化}) = k_{\text{CO}} p_{\text{CO}}^{m_{\text{CO}}} \exp(-E_{\text{CO}}/RT) \quad (20a)$$

CO 转化率为

$$dr_{\text{CO}}/dt = dr_{\text{CH}_4}/dt + dr_b/dt - dr_f/dt - dr_{\text{CO}}/dt(\text{氧化}) \quad (20b)$$

结果,  $\text{H}_2\text{O}$  转化率为

$$dr_{\text{H}_2\text{O}}/dt = dr_{\text{H}_2}/dt(\text{氧化}) + dr_b/dt - dr_f/dt - dr_{\text{CH}_4}/dt \quad (20c)$$

同样, 在阴极, 如果氧气还原的有效速率表达式可以简化, 但是阴极气相质量平衡实际上比阳极要简单, 当电流密度已知时,  $\text{O}_2$  的消耗速率是

$$dr_{\text{O}_2}/dt = i/4F \quad (21)$$

假设每点的电流矢量与气流方向垂直, 即垂直于 PEN 元件, 那么式(21)就可以确定  $\text{O}_2$  含量在阴极腔中的变化。如果没有与 PEN 并联的电流元件, 则

$$dr_{\text{H}_2}/dt(\text{氧化}) + dr_{\text{CO}}/dt(\text{氧化}) = i/2F \quad (22)$$

在模拟软件中, 数字误差是不可避免的, 对于理论的质量平衡: 如  $i/2F - dr_{\text{H}_2(\text{CO})}/dt(\text{氧化})$  可以得出  $dr_{\text{COCH}_2}/dt(\text{氧化})$ ,  $d_{\text{H}_2}/dt(\text{氧化}) + d_{\text{CO}}/dt(\text{氧化剂})$  可得出  $i/2F$ 。但是当达到或假设达到反应的变换平衡(15d)时, 由于只可用化学平衡条件和式(22)来确定  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  消耗速率的总和。因此, 没必要测定  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  各自的消耗速率。经验表明, 在大多数 SOFC 中, 实际上阳极主要发生氢的氧化反应, 而  $\text{CO}$  是在变换平衡中消耗<sup>[10]</sup>。

同理, 如果存在  $\text{CH}_4$ , 并且重整反应达到平衡, 那么对于给定的产物, 化学平衡条件可唯一确定每种燃料的消耗速率。

将上述速率方程和质量平衡方程与 11.2 节中的气流模型和热力学模型方程联立, 可得出气道中各种燃料或氧化剂的利用率等详细信息。

迄今为止, 现有的反应均假设混合燃料的成分为  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 。而同样的方法也适用于反应中发生类似变化的其他燃料。如  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  或干燥  $\text{CH}_4$ 。如果纯  $\text{H}_2$  中混入少量  $\text{H}_2\text{O}$ , 那么燃料组成和反应机理会变得简单。所需的实验参数和数学方程的数量同时也会减少, 模拟也会更加容易。

无论是否达到平衡, 平衡理论对于解决燃料的处理问题都是十分重要的。例如, 在燃料电池内部重整时, 甲烷裂解( $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ )和  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  都会使电池积炭, 通过向甲烷中加入适当摩尔比的水, 可抑制积炭。而对于外部重整, 理论上可以得到最优的空燃比和最适合的运行温度, 积炭最少从而使  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的生成量最大。同时, 平衡理论也能指导电池设计。因为蒸汽重整是吸热过程, 所以, 随着燃料的内部重整, 会导致电池堆燃料进口处温度过低。众所周知, 镍阳极可以很好地催化裂解反应, 即其促进作用要大于抑制作用。在低温运行环境下, 还应该使用可以促进碳氢化合物的电化学氧化的催化剂。图 11.4 表明  $\text{CH}_4$  重整反应的平衡常数是温度的函数。显然, 温度对  $\text{CH}_4$  的最终含量有很大影响。

在低温运行环境下水蒸气是稳定的。因为在完全利用碳氢化合物的化学能时,水蒸气重整的抑制作用也有有利的一面,即得到更高的能效,所以人们非常关注 SOFC 中天然气和其他碳氢化合物的直接电化学氧化<sup>[20~22]</sup>。

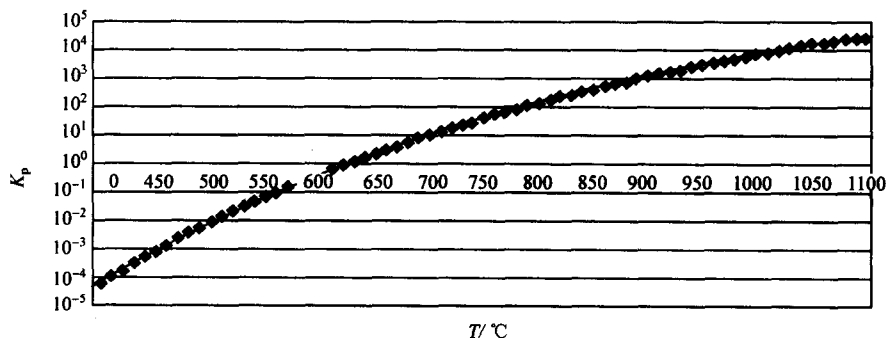


图 11.4 甲烷蒸汽重整反应的平衡常数为温度的函数

## 11.5 电池和电池堆模型

连续统电化学模型、气流模型和热力学模型的耦合模型通常用有限元网格进行离散化<sup>[23, 24]</sup>。只有在提供必要的材料特性、几何参数、运行参数和边界条件后,才能分析电池和电池堆的性能。组合模型可以确定电池/电池堆的电压、总电流输出、温度分布和物质浓度等。

电池和电池堆效率是联合模型的重要模拟结果。电池和电池堆的电效率定义如下:

$$\epsilon_{el} = \text{输出功率} / \text{单位时间输出的化学能} \quad (23)$$

但对于电池和电池堆来讲,尚处于研究讨论阶段。

因此,在某种程度上,电效率取决于对燃料输入能量的定义以及是否要从生成能中减去诸如气泵和其他类似的寄生负载等因素。 $\epsilon_{el}$ 可由电流、电压等参数计算得出:

$$\epsilon_{el} = VI / (\Delta H dn/dt) \quad (24a)$$

通常可认为 $\epsilon_{el}$ 是三个基本效率的乘积,即理想或实际的热力学效率 $\{\Delta G/\Delta H\}$ ,电压效率 $\{V/E_0\}$ ,燃料利用率 $\{U_f\}$ 。

$$\epsilon_{el} = VI / (\Delta H dn/dt) = \{\Delta G/\Delta H\} \{V/E_0\} \{U_f\} \quad (24b)$$

燃料利用率 $U_f$ 是产生的电流与化学计量比电流的比值,其中化学计量比电流等于燃料流率。

$$U_f = I / (2F dn/dt) \quad (24c)$$

理想效率 $\Delta G/\Delta H$ (通常在 80%~100%之间)。可作为判断反应热力学可逆性的



依据,并且只取决于运行温度和所用燃料。电压效率和燃料利用率与电效率一样,也能有效地判断电池和电池堆设计成功与否。

组合模型预测的优点是可得到电池或整个电池堆的功率密度。它是模拟的另一个重要参数,即电池的功率密度一般是根据电池或电极面积来定义,即

$$P_{\text{cell}} = I(\text{电流}) \cdot V(\text{电池电压})/A(\text{面积}) \quad (25a)$$

电池堆的功率密度是基于电池堆体积定义的:

$$P_{\text{stack}} = I(\text{电流}) \cdot V(\text{电池堆电压})/V(\text{电池堆体积}) \quad (25b)$$

电池和电池堆模型有助于人们加深受流体力学、热力学、化学和电化学现象之间复杂相互作用的理解。因此,在一系列给定条件下,组合模型可通过优化 PEN 元件结构、电池结构和电池堆构造,使功率或功率密度最大化。也正是基于此目的,大部分 SOFC 模型的研究重点都集中在电池和电池堆的性能方面。

电池模型可用于模拟单电池(也称一个电池单元)性能。单电池是电池堆中的重复单元,基本构成是一个 PEN 元件、一个连接体和一个气道/电流收集器。模型给出电池中的电流-电压关系、温度分布和热量。电池模型通常针对电池的主要部分,(如 PEN、连接体、气流等),建立二维(2-D)模型(相对于气流流动方向的尺寸,其厚度可以忽略)<sup>[12, 25~27]</sup>。当连续统气流模型/热力学模型/电化学模型被看作是 2-D 模型时,电池平面上任一点(2-D 模型的结点)的热量计算将会从根本上得到简化。在这种 2-D 电池模型(或准 2-D 电池堆模型)中,生成热可通过研究进出气体组成的变化来确定,从而简化为单位时间内,每一控制体(点)产生的总能量(热和功):

$$E_{\text{total}} = (\Delta H/nF)I \quad (26a)$$

式中, $\Delta H$  是生成焓,表示基元反应  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  的最大化学能。 $E_{\text{total}}$  为负值,热和功的值与热力学习惯一致(系统吸热时热为正,系统做功时功为正)。生成热  $Q_{\text{gen}}$  是从产生的总能量中减去单位时间内系统对外做的电功,即电功率

$$P_{\text{ex}} = -I \cdot V \quad (26b)$$

因此,每一点处单位时间内的生成热为

$$Q_{\text{gen}} = (\Delta H/nF) \cdot I + V \cdot I \quad (26c)$$

式中, $(\Delta H/nF)$  有时用  $-V^{\text{thn}}$  [热中性电压(thermoneutral voltage)] 表示:

$$Q_{\text{gen}} = (V - V^{\text{thn}}) \cdot I \quad (26d)$$

式(26c)和式(26d)由热力学总变化过程得到,因此可以说明焦耳或欧姆热、极化热和熵( $T\Delta S$ )热产生的原因。即每一点产生的热量  $Q_{\text{gen}(i,j)}$  都通过与相邻点之间的热对流和热传导而达到平衡。因此,2-D 模型中所有点都通过热传导与另一点相联系。然而值得注意的是,2-D 模型中,若每一点的生成热不一致,会导致温度差异。确定这种不一致性的主要参数是二维平面上流经每一点的电流(方向垂直于 2-D 平面)。将 2-D 模型应用于平面电阻较低(与电化学反应阻抗相比)的平板式电池堆时,变量  $V$  (给定点的电压)在点与点间是相对不变的。又因为,参数

$(V - V^{\text{dn}})$ 也是相对不变的,所以电流分布的不均匀是形成温度梯度的关键。而造成平板式电池电流分布不均匀的主要原因是气体利用率的不均匀(由于局部驱动力,局部  $E_{\text{eq}}$ ),而利用率的不均匀又是由平板式电池气流形态的扰动造成的。

与简单的(准 2-D 的)电池堆模型一样,在 2-D 电池模型中,通常都假设在电池的整个 2-D 平面上,电极/连接体两侧的电势相等。电极和连接体的欧姆压降通常比电解质的欧姆压降、阴极和阳极的总极化小得多,因此证明了上述假设。然而,在这样一个准 2-D 电池堆模型中,由于温度、燃料分布不同和其他因素,电池堆中单个电池(包括 PEN 和气流平面)的电压会有所不同。但是流经每个电池的总电流必定是相同的。电池堆的总输出电压是每个单电池电压的总和。

为了更精确的对电池堆进行热分析或详细分析 PEN 元件、电流收集器/气道截面和连接体间接触区域的温度分布<sup>[28~32]</sup>,有必要建立真正的三维模型。同时,还需要更详细的计算热源。另外,区分单个电池组件上的三种不同的热效应也是非常重要的,即化学热效应、电热效应和电化学热效应。

化学反应(重整和水汽漂移反应)发生在阳极侧,化学热效应是重要的热源(吸热源)。

电热效应由电流流过电阻而产生,即欧姆热(也称焦耳热)。电流流经整个固体结构的每一处都会产生欧姆热,例如,从 PEN 到连接体层。总欧姆电阻是电池不同部分电阻的总和。若某组元材料欧姆电阻率为  $\gamma_i$ (单位为  $\Omega \cdot \text{m}$ ),则此组元单位体积产生的欧姆热由下式计算:

$$Q_{\text{ohm}} = i^2 \gamma_i \quad (27)$$

式中,  $i$  是局部电流密度。

电化学热效应由两部分组成,可逆热或熵热效应(正值或负值,吸热或放热)和不可逆热效应(通常为放热)。可逆热由电化学反应的熵变产生。主要在两极,并且数量不同。氢的氧化过程中,阳极上单位投影面积产生的可逆热为

$$Q_{\text{rev,a}} = T(S_{\text{H}_2\text{O}} - S_{\text{H}_2} - S_{\text{O}^{2-}}^* + 2S_{\text{el}}^*)i/2F \quad (28a)$$

式中,  $S_i$  为物质  $i$  的熵;  $S_{\text{O}_2}$  为  $\text{O}_2$  的熵;  $S_{\text{O}^{2-}}^*$  为氧离子迁移熵;  $S_{\text{el}}^*$  为电子迁移熵。式(28a)得出的结果为正值,但数值很小<sup>[33]</sup>。在阴极单位投影面积上产生的可逆热为

$$Q_{\text{rev,c}} = T\left(S_{\text{O}^{2-}} - \frac{1}{2}S_{\text{O}_2} - 2S_{\text{el}}^*\right)i/2F \quad (28b)$$

此值的绝对值较大,但为负值。总可逆热为

$$Q_{\text{rev,total}} = T\left(S_{\text{H}_2\text{O}} - S_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}S_{\text{O}_2}\right)i/2F \quad (28c)$$

氢氧化反应的几乎全部熵热效应都在阴极释放。在一些结构中(具有相对较厚的电解质或厚的阳极),由于阴极极化一般大于阳极极化,所以电池内部会形成温度

梯度,因此这一现象进一步归结为阴极的局部热效应。

理论上,可以将总熵热效应[即式(28c)]分成两个相等但相反的热效应。它们发生在电极/电解质界面上,例如,阳极的热效应为

$$Q_{\text{rev,a}} = T \left( \frac{1}{2} S_{\text{O}_2} - S_{\text{O}^{2-}}^* - 2S_{\text{el}}^* \right) i / 2F \quad (28d)$$

而在阴极的情况已由式(28b)给出。这种情况下必须单独解释阳极燃料气道内氢氧化反应的总可逆热效应[式(28c)]。提出可逆热效应的对称表达式的好处在于,从原理上可以估计出固体电解质中由电流流动的扩散作用产生的热效应。然而,在 SOFC 中,这些热效应相比于电解质的欧姆热[ $Q_{\text{ohm}}$ ,式(27)]是比较小的。

对于双电子反应,电化学反应的不可逆热可由局部平面热源表示:

$$Q_{\text{irr}} = -(\eta_a + \eta_c) i / 2F \quad (29)$$

运用近似的电化学性能模型(如同在 11.2 节中讨论过的),或是更详细的电极层次的模型(将在 11.8 节中讨论),可估测出极化的组成并计算生成热。在近似的三维电池或电池堆模型中,通常总体考虑电化学生成热,即假设在每个电极上的可

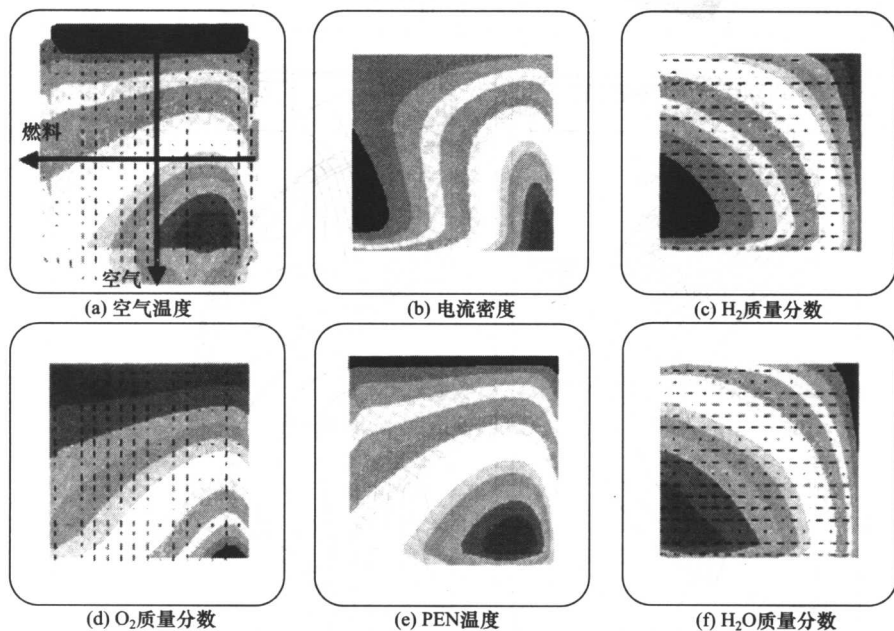


图 11.5 交叉气流平板式 SOFC 的模拟结果

(a) 空气温度,最大值为  $899^{\circ}\text{C}$ ,最小值为  $625^{\circ}\text{C}$ ; (b) 电流密度,最大值为  $1.46\text{A}/\text{cm}^2$ ,最小值为  $0.300\text{A}/\text{cm}^2$ ; (c)  $\text{H}_2$  质量分数,最大值为  $0.231\text{kg}/\text{kg}$ ,最小值为  $0.182\text{kg}/\text{kg}$ ; (d)  $\text{O}_2$  质量分数,最大值为  $0.231$ ,最小值为  $0.182$ ; (e) PEN 温度,最大值为  $911^{\circ}\text{C}$ ,最小值为  $643^{\circ}\text{C}$ ; (f)  $\text{H}_2\text{O}$  质量分数,最大值为  $0.224\text{kg}/\text{kg}$ ,最小值为  $0.0387\text{kg}/\text{kg}$ ( $\text{CO}_2$  的分布类似)

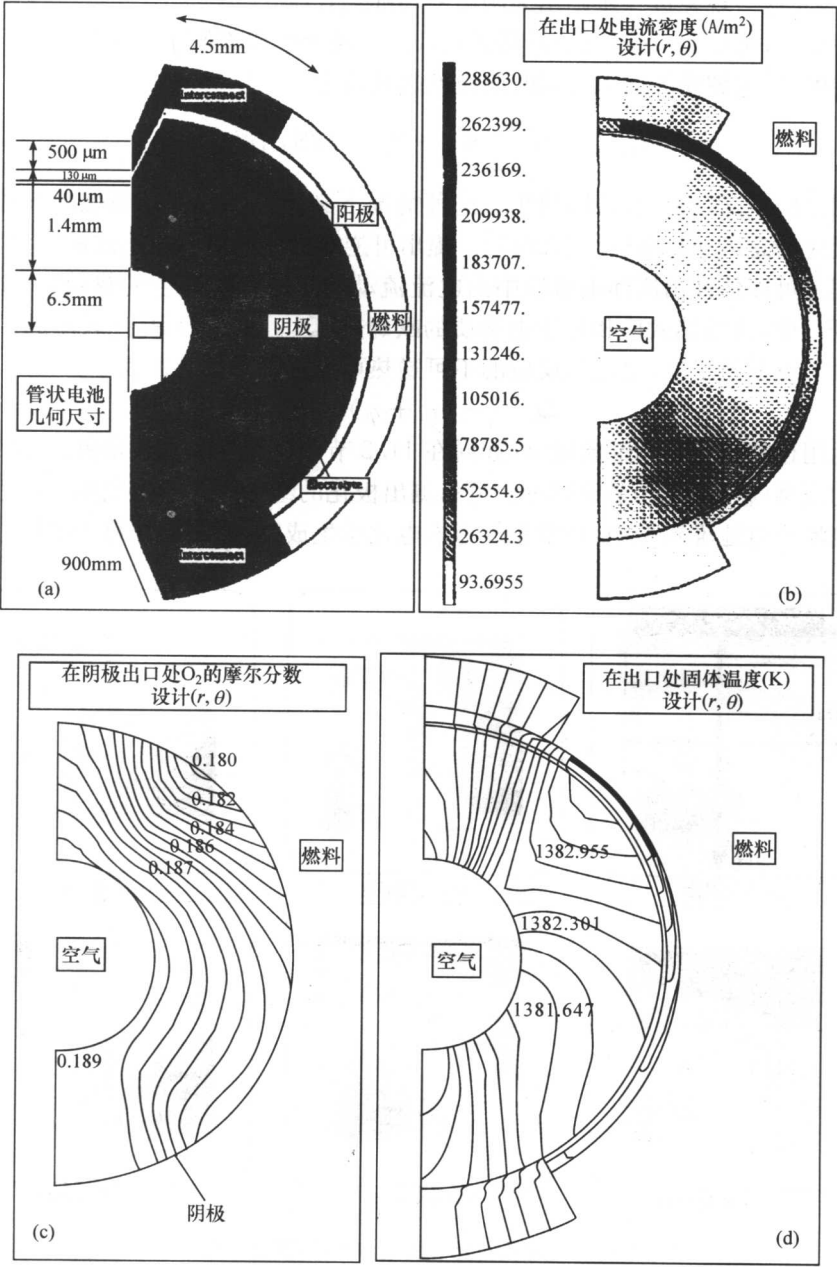


图 11.6 (a)管式结构的三维分布;(b)出口处电流密度;(c)出口处氧气的摩尔分数;  
(d)出口处温度

逆和不可逆热的分布是一致的。运用更高层次的电极模型,可以分析得出电极生成热的分布,从而得出有关电极结构稳定性,以及电解质与电流收集器或气道截面重要信息。

对电池和电池堆的模拟,上面讨论的热源可用于气流模型和热力学模型的能量平衡方程。为了减少计算成本,大部分模拟避免对气流进行完整的 CFD 计算。但是,完整的 CFD 分析能够提供有关 SOFC 系统中气流的更详细、更准确的信息。随着计算能力的增强,人们期望出现更多可进行完整 CFD 计算的模拟方法。

图 11.5 给出电池模拟的结果:稳态温度、电流密度、物质浓度分布。通过与图 11.2 比较得出,稳态温度分布与快速启动过程中的分布完全不同。

图 11.6 给出 Ferguson 等提出的管式 SOFC 的稳态模拟结果<sup>[29]</sup>。显然,管式 SOFC 特征运行性能明显不同于平板式 SOFC。因此,每种结构都需要进行专门研究。

## 11.6 系统层次的模型

系统层次的模型是将电池堆模型与系统中其他组件组合在一起,这些组件包括:重整器、去污装置、压缩机、顶部或底部涡轮机、转换器等。系统建模的主要目的是确定系统的能量效率和热/能比。此模型也是画出系统草图和初步确定各组件尺寸的有效工具<sup>[14,34~38]</sup>。例如,由 Keegan 等开发的 Excel 空白表格模型<sup>[14]</sup>。它融合了气体预热器、回流重整器、电池堆、输入气体与电池堆界面、外部重整器与尾气以及燃烧器的模型,并通过热平衡和可变回流率(重整物质组成是回流率的函数)测算:①整个系统的结构和连接方案,包括循环方案、热交换器类型、局部形状和尺寸;②不同系统,所需传递的能量、达到的温度以及总系统效率,包括泵功率和其他寄生设备的功率;③子系统需要结合的各种特定配置,包括所需的蒸汽质量流量和允许的支路压力降;④不同负载下系统的性能;⑤启动过程中由动力学系统性能决定的附加限制条件,包括允许的热量和所需的热传导。此外,此模型也可预测出系统的循环效率,即系统的整体性能是系统启动-关闭循环的函数。

另外一个例子是 Palsson 等对 SOFC 和燃气涡轮机(GT)的组合进行了系统分析<sup>[36]</sup>。系统层次的模型通过与完整精确的二维(2-D)模型进行结合,可对性能前景和运行特性进行准确评价。Aspen Plus<sup>TM</sup>是用户模型,将此二维 SOFC 模型整合为过程模拟工具,系统的其他部分可作为标准的单位运行模型,再通过对其参数进行研究,可获得有关电池堆和系统特性的信息,如燃料和空气流率对电池堆性能的影响,平均温度、电池电压和压缩机压力对系统效率的影响。研究表明,压力比对性能有很大影响,并且在低压力比情况下,电效率可能高于 65%。

Winkler 等开发并报道了综合的 SOFC 系统模型<sup>[37,38]</sup>。他们的文章中包含了

系统建模方法,以及硬件设计的变化对一体式 SOFC/GT 混合系统效率和成本造成的影响等。最终,市场是否接受取决于系统的成本。而系统成本主要由工艺设计、硬件设计、生产(材料和管理)和市场(产量)等方面决定。工艺设计主要是根据热力学来解决,诸如热机的选择以及热机和热交换器的整合问题。硬件设计解决的问题是几何外形对系统成本的影响。几何外形影响着功率密度、隔热性和压力腔壁等方面。这样的分析为优化设计提供了很有价值的信息。

对各种模型分析表明,在电池堆性能模拟过程中,电化学模型输入数据的精确度,对系统性能(如效率)是至关重要的。另一方面,研究表明涡轮机运行参数(如压力比和最高允许温度)对系统性能也有着巨大影响。在系统初步设计研究之后,最好能确定电池堆的最终设计和电池堆模型要求的精确性,并且在系统初步设计研究阶段最好使用简易的电池堆、重整器和涡轮机模型。

### 11.7 热应力模型

SOFC 技术的应用需要严格避免热应力故障。由于 SOFC 是经过高温过程生产,所以当电池冷却至室温时,组件间热膨胀系数的不匹配会产生应力。此外,在电池堆的装配和封接过程中,也会产生残余应力。影响应力大小的因素包括:①材料热膨胀系数的差异;②无应力(处理)温度与运行温度的差异;③各组元的弹性常数;④电池组元厚度。由于电池厚度远小于其横向尺寸,所以弹性和压力问题都可近似为二维问题。最新技术水平的 PEN 材料,阴极(LSM)和电解质(YSZ)具有相近的热膨胀系数,而阳极(Ni+YSZ)的热膨胀系数较高。因此,当从高温冷却至低温过程中,电解质和阴极内部形成压应力,而阳极产生张应力。在阳极支撑电池中,张应力会造成阳极与电解质之间层裂。

当电池从无应力的温度冷却至室温时,电池内部的残余压力可由下式计算<sup>[39]</sup>:

$$\sigma_1 = (\beta_2 - \beta_1)E_1\Delta T / (1 + h_1E_1/h_2E_2) \quad (30)$$

式中, $\beta$ 为热膨胀系数; $\Delta T$ 为温度变化量; $h$ 为层厚; $E$ 为二维模数。下标“1”、“2”代表电池中相邻的两层。从式(30)中可看出,薄层承受的残余应力要大于厚层。在阳极支撑电池中,虽然电解质的残余应力远大于阳极,但是,电解质具有较强的压应力承受能力。而阳极的张应力也备受人们关注。假设  $\Delta T=1000\text{K}$ ,  $\beta_1 - \beta_2 = 1.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $E_2=200\text{GPa}$ ,  $h_1/h_2=60$ ,则残余应力约为  $6\text{MPa}$ 。然而,对于阴极支撑电池,阳极残余应力会高出一个数量级这是人们不希望的。此外,在电解质支撑电池中,阳极残余应力最大。

当电池结构中的温度分布已知时,可采用有限元结构模型对热应力进行分析。热应力决定着 SOFC 应用中的加热和冷却工艺,也决定着稳态运行过程中的温度一致性。模拟结果表明温度梯度是所有应力最大的影响因素。为了使阳极/电解

质/阴极应力最小,保持相同的温度梯度尤为重要。图 11.7 表明,从抛物线温度分布到均匀温度分布,应力会明显降低。

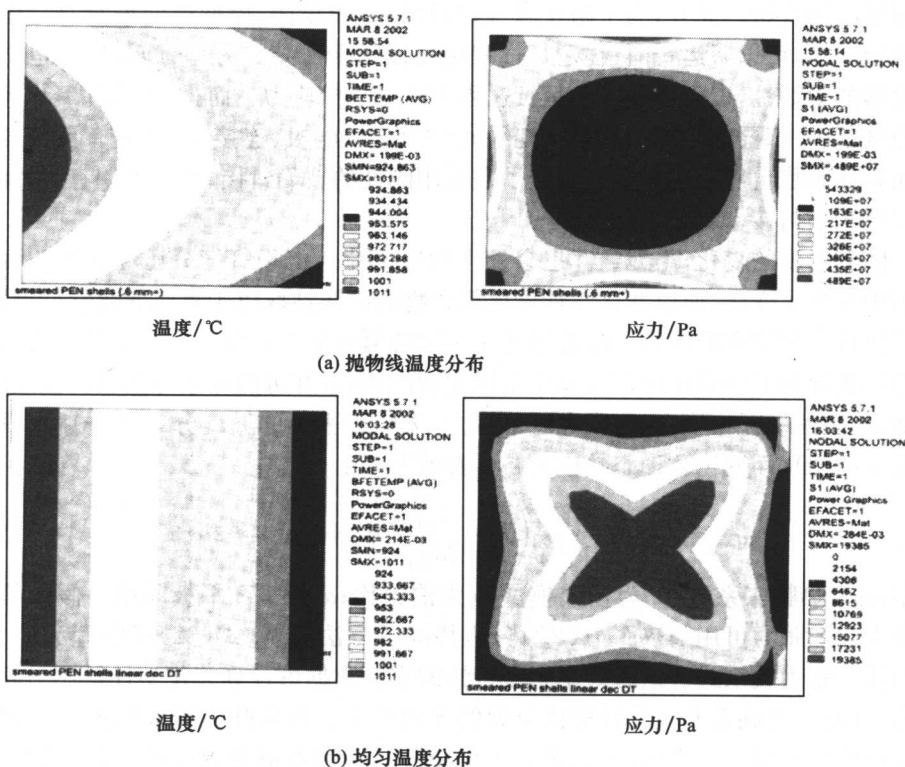


图 11.7 温度分布对应力的影响

在应力  $\sigma$  下,由 Weibull 方程可得出故障概率:

$$W = 1 - \exp[-(\sigma/\sigma_0)^m] \quad (31)$$

Weibull 参数  $m$  和特征应力  $\sigma_0$  都是材料的特征参数。

机械故障由各种机械作用产生。如前所述,电解质和阴极由于热不匹配产生压应力。在压应力的作用下,薄膜涂层常见的问题是弯曲引起的层裂或起泡现象<sup>[40]</sup>。这种故障首先使薄层弯曲,并且在缺乏或没有附着力的区域使之与基层脱离。弯曲变形使薄膜与基层之间的界面破裂,并向外扩展。燃料电池结构的另一种故障形式是热冲击破裂。在热循环过程中,两个方向的扩张残余应力会逐渐增大,并且使表层剥离。当已知温度梯度时,通过有限元结构模型可分析出剥离深度和经历的时间。在高温条件下,金属连接体(如不锈钢 430)的机械强度会明显下降。模拟结果表明,连接体中靠近燃料电池边缘的部分常受到较大的张应力作用。因此,通过对设计和运行条件的优化来减小连接体的应力也是模拟研究的重点。

热应力还制约着封接的设计和材料的选择。封接是为了确保电池的空气腔与燃料腔间的气密,空气歧管与电池燃料电极间的气密,以及燃料歧管与电池多孔空气电极间的气密。此外,为了防止窜气,封料应比较牢固,以便电池堆具有一定的机械稳定性,可以搬运,并且在运行过程中可以承受压差。另一方面,封料也要具备足够的柔韧性,以便在装配和运行过程中减小机械应力。而且,无论在氧化还是还原气氛中,都要求封料与其他电池组元(电解质、电极、连接体)之间有良好的化学兼容性和稳定性。这些因素决定了是采用刚性的玻璃封接,还是采用有弹性的、无玻璃压缩封接,或是二者的结合<sup>[41,42]</sup>。

随着温度的变化,组元尺寸也会发生相应变化。由于氧气分压在还原或氧化作用中发生了变化,所以非化学计量比氧化物的膨胀性取决于氧气的化学计量比。连接体和电解质在阳极和阴极分别处于不同的氧分压下,因此,非化学计量比氧化物的膨胀导致了连接体两侧会发生不同程度的膨胀,并可能导致弯曲和机械故障。例如,简单的一元模型,在有限宽度范围内,无应力平板的温度分布  $T(z)$  时(只随厚度  $z$  的变化而变化),稳态热应力  $\sigma$  可表示为<sup>[43]</sup>:

$$\sigma_x = \sigma_y = -\frac{\beta E}{1-\nu} \left( T + \frac{1}{2d} \int_{-d}^d T dz + \frac{3z}{2d^3} \int_{-d}^d T z dz \right) \quad (32)$$

式中,  $\beta$  为热膨胀系数;  $E$  为杨氏模量;  $\nu$  为泊松比;  $d$  为  $1/2$  平板厚度。假设晶格膨胀引起的张力可用与热张力 ( $\beta T$ ) 分析相同的方法分析,式(32)可整理为应力-等温线的张力关系式。这时等温膨胀特性的实验数据可计算非化学计量比引起的张力。因此,可确定非化学计量比引起的等温应力。如果弹性释放的速率相对于裂纹产生速率超过临界值,那么将会发生分层。此临界值是界面的特征参数。或者,当热应力超过特定值时,将发生机械故障。

## 11.8 电极层次的电化学模型

电极层次的模型详细地分析了 SOFC 电极的性能,包括物质浓度、电动势、电流分布,以及电极中的温度分布。建模的目的是:①根据受速率限制的电阻(如活化电阻、物质迁移电阻和欧姆电阻)分析电极性能(极化曲线);②预测整个电池和电池堆模型中的局部极化。

要想预测整个电池和电池堆中某一点的局部极化,必须知道与电极接触的气道中气体的组成、压力和温度。在大尺寸电池中,不同点气体的性状会有所不同。因为电极极化或过电势[负载下的电极电势与开路状态下的电极电势(平衡电势)之差值]不仅取决于气体组成,还受电流密度影响,所以它也是局部参量。如 11.2 至 11.5 节中所讨论的,大尺寸电池中的电流分布通常是不均匀的。与式(7)类似,在负载状态下,即有电流通过时的局部电池电压为热力学电池电势减去 3 个损失,



即欧姆损失、阴极极化和阳极极化:

$$V(i) = E_{eq} - iR_i - \eta_c - \eta_A \quad (33)$$

如同 11.2 节中所讨论,每个电极的总极化由两部分组成:活化极化(由电极动力学电阻产生的)和浓差极化(由物质迁移电阻产生的),所以

$$\eta_c = \eta_{ca} + \eta_{cc} \text{ 和 } \eta_A = \eta_{Aa} + \eta_{Ac} \quad (34)$$

对于电池和电池堆层次的模型,得到准确的阴极总极化值  $\eta_c$  和阳极总极化值  $\eta_A$  是非常必要的。而且  $\eta_c$  和  $\eta_A$  均是局部气体组成、压力和温度以及局部电流密度的函数。

原则上,可以在一个带有参比电极的小电池(三电极电池)中测量阴极和阳极极化,进而表示出总极化。总极化是局部气体组成、压力、温度和电流密度的函数。因为小尺寸电池(钮扣电池)消耗的燃料气和氧化气非常少,所以在一定的电流、气体组成、压力和温度条件下,极化的测量值具有代表性。此外,从功能上来说作为差动反应器单电池,可为电池和电池堆层次(一体式反应器)模型提供数据。虽然小电池的数据十分有用,但是仍然很难搞清楚每个电极的完整极化图。另外,在小尺寸电池中,只有当运行参数在一定范围内变化时,针对电极-电解质组件的微观结构和形态,得出的运行参数才是有效的。

人们希望有一种电极模型,即使在运行状态和结构发生较大变化的条件下,仍能够可靠地预测任一电极的极化。这是电极模型的首要目的。另一方面,要解释特定条件下的有效极化数据,例如,对于小尺寸电池,在燃料或氧化气利用率较低的条件。因此,电极模型的第二个目的是使模型的程序能有效收集、关联和解释极化数据。通过小电池的极化数据,电极模型可得出动力学电阻和物质迁移(扩散)电阻的相关信息。电极模型还应为整个电池和电池堆模型提供合适的电阻特性。

如果电极模型可以将活化电阻、物质迁移电阻与电极几何尺寸、微观结构联系在一起,那么它的用途将会非常广泛。例如,分析厚度、孔隙率、孔径或粒径、各相间的接触面积,以及电极和电解质材料的粒径等问题。因此,在对电极结构或电极/电解质界面进行优化设计,并使极化损失最小化的过程中,有效的电极模型能够对人们的研究提供很大帮助。

### 11.8.1 电极层次模型的原理与方法

电极层次模型的主要目的是分析 SOFC 电极中各点反应的分布,从而得出电流、电势以及物质浓度的分布。分析结果是对电极极化的一种预测,包括:①动力学电阻;②传质电阻;③欧姆电阻。

分析内容包括一整套材料性质和结构参数。原则上,它与全电池的分析遵循同一原理。因此,传质遵循质量平衡[式(1)、(2)],热流遵循能量平衡[式(5)、

(6)]。气体流动遵循式(3)、(4),但是在电极微孔中,通常忽略不计。此外,电流遵循电守恒方程(假设在电中性条件下)

$$(\nabla \cdot i) = 0 \quad (35)$$

式中,  $i$  是电流密度矢量,可以得到电势分布拉普拉斯(Laplace)方程:

$$(\nabla^2 \Phi) = 0 \quad (36)$$

对导体和绝缘体界面,当边界条件适当时,式(35)和(36)可分别用于计算离子电流和与之相关的电动势,以及电子电流和与之相关的电动势。这非常有助于在电极和电解质界面上的每一点建立电化学速率方程,即在界面上某点的局部电势差( $\Phi_{\text{electronic}} - \Phi_{\text{ionic}}$ )与总过电势( $\eta = V - E_{\text{eq}}$ )相等。电势分布的这种关系遵循式(36),即通过电极反应的电化学和热力学原理归纳出的电势平衡方程,式(7)是针对薄的平板式电池而得出的特殊形式。

用类似的方法,物质质量平衡[式(1)、(2)]可以将反应区(三相界面或附近)的每一点结合到一起得出电化学反应速率。在 11.2 节中讨论的连续统模型中,浓差极化  $\eta_{\text{conc}}$  与反应物的极限电流相关,即式(9)。在电极反应区内的任一点,浓差电势(“过电势”专指局部极化)更基础普遍的表达式就是通常所说的 Nernst 方程,例如:

$$\eta_c = RT/nF \ln[(c_{r, \text{electrode}}/c_{r, \text{bulk}})/(c_{p, \text{electrode}}/c_{p, \text{bulk}})] \quad (37)$$

该方程对于简单的电子迁移反应  $r + ne^- = p$  是有效的,而且很容易归纳出来,因为在没有对流的情况下,基本质量平衡方程[式(1)、(2)]就变成扩散方程,所以对反应物和产物,解扩散方程得出了反应区内任一点的浓差过电势  $\eta_c$ 。

确定了局部浓差过电势  $\eta_c$ ,那么由总过电势  $\eta$  减去  $\eta_c$  即得到活化过电势  $\eta_a$ 。局部活化过电势是电化学反应的实际驱动力。它与反应区域任一点的局部电流密度有关,此电流密度由电化学速率方程确定,例如 Butler-Volmer 方程[式(10a)]。因此,速率方程、Nernst 方程[式(37)]和电势平衡的结合到一起,可以把电场与物质扩散场结合到一起。此外,能量平衡也用在电极层次。虽然,这造成了其他问题,但是,因为热主要由电化学反应产生,且局限在反应区,因此包含温度分布的电极模型仍是非常有用的。像电导率和电极活化这些的对温度变化非常敏感的特性,可能会使反应分布偏离等温条件下的预测情况。

因此,在电极层次的模型中,对电化学反应、物质迁移、离子电导和热量传递间的相互作用可以得到非常复杂的方程组。当然,人们尽可能提出一些简化模型。比如,某些模型假设一个或多个电阻作为速率的主要控制因素,例如,传质电阻或欧姆电阻,也可忽略使反应分布变得复杂的综合条件。其他一些假设使电极动力学呈线性,并且忽略传质电阻。当然,必须对这些简化假设的有效性进行评估。

如果目标是整体范围内的电池性能模型时,符合经验极化曲线的合理假设是可行的。当目标是优化电极结构时,如果符合曲线的参数区间是有限区间,那么目

标值同样也是个有限值。相对于更完整的模型方程组,简化模型的基准结果非常重要,但受限于一些重要综合条件的不确定性。很早以来,人们就认识到反应机理对确定动力学速率起着重要作用,并且针对电极反应过程建立了特定的电极模型。另外,最近人们发现对电化学反应步骤的计算研究能使人们更深刻地理解 SOFC 中电化学反应速率进程的各个方面。

下面总结文献中出现的几种简化电极模型。

### 11.8.2 基于传质分析的电极模型

假设反应动力学过程非常迅速,那么传质电阻和欧姆电阻为主要电阻。假设反应区域与电极-电解质界面重合,那么稳态运行过程中的扩散流量可简单地用气体分压和气相扩散率表示。图 11.8 比较了简单的阳极支撑和阴极支撑  $H_2/O_2$  燃料电池。在阳极支撑电池中,阴极的浓差极化( $\eta_{c,c}$ )明显降低,而模型表明阳极浓差极化( $\eta_{a,c}$ )受阳极厚度的影响较小。传质分析方法的优点是可以获得极化分析表达式。如果活化过电势可以忽略,则分析的难度将会下降,但是在阳极内部重整情况下,由于大量反应(在 11.3 节中所讨论的)同时发生在阳极微孔内,从而又使分析变得非常复杂。

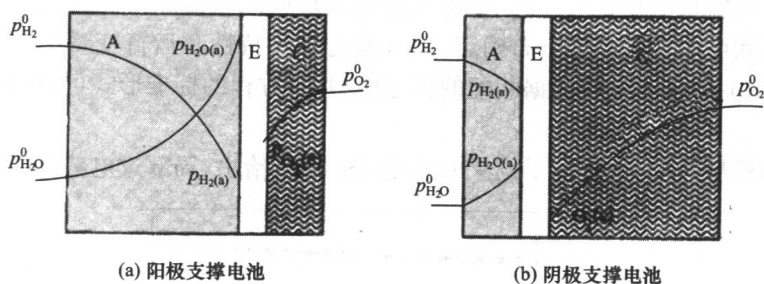


图 11.8 (a)阳极支撑 SOFC 示意图;(b)阴极支撑 SOFC 示意图

在此模型的进一步发展过程中,引入一个有限的反应区域,并且将活化过电势加到极化作用中<sup>[44~47]</sup>。认为动力学电阻对阴极非常重要( $\eta_{c,a}$ 不能忽略);然而,这进一步增加了极化表达式中的不确定参数,并破坏了其原有的简明特点。由于理想的燃料电池电极要具有快速活化能力,所以,将传质分析方法按比例扩大建立模型是理想的方法<sup>[5, 48, 49]</sup>。但是,对于瞬时状态的分析,其他的简化模型可能会更加有效,而且对于电极微观结构的优化,其他专用模型也更具可行性。

### 11.8.3 基于整体浓度、电势和电流分布的一元多孔电极模型

经过对一个或多个主要电阻进行经验假设,从而得出的简化模型一般是宏观一致性的一维模型。一维假设与基于传质的模型假设类似。由 Newman 和 Tobi-

as 研究得出的宏观一致的假设,被证明在蓄电池和燃料电池电极模型中均非常有用。并指出电极微观结构的假设与由连续统方程确定的电极内的传质、传热和电流传导一致[式(1)~(7)和式(33)~(37)]。这种模型可以用于化学反应的实际工程操作,业内数位专家已经对其进行了详尽的阐述<sup>[51~55]</sup>。

从数学角度讲,假设每一点同时存在三相物质:固体催化剂、固体电解质以及气体。能够提供三相界面的电极微观结构由体界面反应面积(记为  $a_m$ )表征,其意义与式(10b)中的无量纲界面因数  $a$  类似。通过由  $a_m$  表征的界面时发生电化学反应,产生电子电流和离子电流以及相关的电势,并在式(35)和(36)中进行讨论。各物质浓度和离子或电子电流与宏观一致性电极的投影面积有关。这就意味着除  $a_m$  之外,电催化剂、电解质和充气微孔各自的体积分数都成了必要的结构参数。

一元宏观一致性模型中包括对微观结构的简化。模型的建立有利于电极微观结构的优化,参数  $a_m$  与微观结构特性有关,如孔径和孔隙率。由渗流理论得出的各种方法都可证明上述结论,并且将  $a_m$  和其他模型参数与孔径的经验分布和总孔体积联系起来。

一元宏观一致性模型的优点之一是可以获得完整的扩散分布、反应分布和电势分布,并且有助于比较竞争反应的相对速率(例如,  $H_2$  在阳极氧化与  $CO$  成  $CH_4$  在阳极直接氧化的比较)。另一个优点是有关反应区域的假设均为经验假设。最大反应区间由电流和电势分布确定,而且能与结构特性和运行变量结合起来。最后,作为相关结果和实验数据匹配的指导模型,其方程的标准形式可对模型进行量纲分析<sup>[55]</sup>。

这种模型,详细地表明了结果的本质,图 11.9 给出,局部过电势在内部重整阳

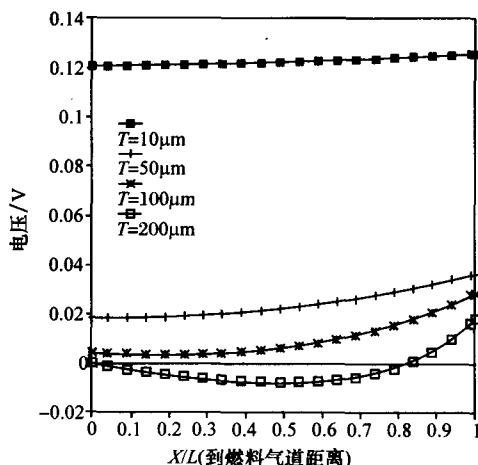


图 11.9 内部重整阳极孔壁局部过电势的分布<sup>[51]</sup>

燃料气由 33%  $CH_4$ , 66%  $H_2O$ , 平衡的  $CO$  和  $H_2O$  组成, 电流密度为  $0.2 A/cm^2$

极微孔中的分布,在特大孔中,孔壁上的大部分过电势为负值(远离电解质界面的一侧),表明远离界面一侧的电化学反应可能是逆向的,而且,如果孔径未经优化,氢不仅会由重整反应产生,也会由电化学反应产生。

#### 11.8.4 蒙特卡罗(Monte Carlo)或随机电极结构模型

已开发的各种能准确模拟 SOFC 电极的复合结构模型中,1/3 为 Monte Carlo 随机电极结构模型。此模型是根据随机采样的二维或三维结构,包括电极晶粒、电解质晶粒和空穴(即气孔)建立的。事实表明,此模型能够很好地表示复合电导率,并能准确地模拟极化性能<sup>[56~58]</sup>。由于微观结构,尤其是局部微观结构中难控制的变化,对整个极化作用影响很大,可能比在理想界面测得的固有动力学特性的影响更大,这一点备受关注。

Monte Carlo 电极模型也称为质点连续介质(particle connectivity)模型,因为它的物理基础直接建立在包含质点电阻和连接电阻的 Kirchhoff 电路定律的基础上质点电阻和连接电阻,由一套可以模拟微观结构内电流和电化学电流的规则来定义。通常认为电化学过程中的电阻是固定不变的,这符合人们对这一反应机理的理解。这一概念的变量给电路中的电阻附上相应的值来模拟极化,使之更符合活化点渗流理论和无源连接理论<sup>[59]</sup>。下面简要说明其他专用的电极模型。

##### 11.8.4.1 欧姆电阻起主导作用的电池电极或电池模型

这些模型采用适当的边界条件,从解拉普拉斯方程[式(36)]开始(有时也包括极化作用)。因为参比电极位置的微小偏差就会引起极化测量大的偏差,所以此模型最重要的应用是校正测试电池与参比电极的电压差<sup>[60~63]</sup>。

##### 11.8.4.2 用于解释反应机理的电极诊断模型

因为阳极和阴极的电极动力学以及微观结构对电池性能的影响至关重要,所以,人们备加关注用独立的电化学测量方法(通常利用参比电极)解释反应机理。交流阻抗法是目前备受青睐的方法之一。需要专门的模型对测量结果进行解释,这种模型部分反映了假设动力学和电极结构。将宏观模型与微观模型结合在一起进行研究已成为一种必然趋势<sup>[64~69]</sup>。

##### 11.8.4.3 混合离子-电子电导(MIEC)电极模型

这些专门的电极模型通常将混合离子-电子电导(MIEC)电极与电解质结合在一起进行综合研究,主要研究与电极(有时是电解质)的半导体特性关联的电池性能<sup>[70~72]</sup>。近期出现的氧气在钙钛矿电极的还原与渗流作用的模型包括:MIEC 效应和传统的扩散类型分析<sup>[73~75]</sup>。

## 11.9 分子层次模型

分子层次 SOFC 模型的目的是研究:①电极-电解质界面反应的动力学;②电解质中的传导过程;③电极中的传导过程。此类模型可用于三相界面(TPB)的催化活化,氧离子传输的活化能,以及表面交换电流。

过去 20 年里,在结构计算能力、性质(例如热力学特性、机械特性、传输特性)计算能力和从原子层次开始的固体反应性计算能力方面都有了巨大进展,并将分子层次模型分为三类。

(1) 原子间电势的经验模型。这种模拟从一个给定的有效电势开始,采用传统方法描述原子系统中原子间的作用力。模拟计算用静态最小化方法,计算最低电势能时的结构形态。常用的是分子动力学方法。经典分子动力学可以使用简单的原子间电势和动能模拟快速扩散、高温特性以及其他材料特性。此外,分子动力学用于研究 1920 个原子组成的系统,在高于 2673K 的恒温下,立方晶氧化锆晶界现象<sup>[76]</sup>。模拟表明完整氧化锆晶体间界面是离子电导体系中电阻的来源,另一种方法是 Monte Carlo 法,此方法可以计算结构中的随机变化,根据能量标准是否接受模拟结果。Monte Carlo 法适合分析无序系统(例如空位分布和离子在重掺杂物中的运动)和快速离子电导萤石氧化物,如  $\text{CeO}_2$ <sup>[77]</sup>。

(2) 量子力学电子结构计算或从头算(*ab initio*)方法。从一些简单水平上,从头算方法以原子束(多达 100 个)和一系列边界条件(通常是间隙的)薛定谔(Schrödinger)方程的自恰解为基础<sup>[78~80]</sup>。并且,从头算法对于进一步理解电极过程很有帮助。例如, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  在 Ni 上的解吸作用的计算难点在于它是否是速率控制步骤。此计算方法也可用于研究  $\text{H}_{\text{ad}}$  和  $\text{O}_{\text{ad}}$ 、 $\text{H}_{\text{ad}}$  和  $\text{OH}_{\text{ad}}$  的反应,以及 H、OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  在 YSZ 上的吸附与扩散。在氧化反应中,由于 Ni 上存在少量  $\text{H}_{\text{ad}}$ ,则可产生比 Ni 高几个数量级的电流,所以有利于人们对新型催化剂的开发<sup>[79,80]</sup>。由于不再需要反复过程,所以精确而完整的从头算分子动力学是非常有效的,而且,对超过 100 个原子的系统,模拟可由单个 CPU 完成<sup>[81,82]</sup>。

(3) 混合技术。例如量子力学技术或其简化变型形式可为模拟原子间作用力提供有效的潜力<sup>[83]</sup>。混合技术的计算效率和精确度介于从头算法和经验方法之间。

随着硬件和软件的发展,从头算法电子结构计算将占据重要地位,因为它可以应对逐渐复杂的系统,并得出更精确的结果。在此趋势下,混合技术必定会得到大力发展。人们期望不久的将来,混合技术在 SOFC 分子模型研究中能起到重要作用。

## 11.10 小 结

SOFC 建模方法正在高速发展,并帮助人们快速预测 SOFC 各方面的性能,有助于 SOFC 系统的设计。人们熟知由质量和能量平衡的化学工程原理直接得到的宏观气流和热力学模型。在纳米级原子和分子水平上,也可预测材料状态和界面间的相互作用。在了解复杂的复合电极结构和三相界面方面,已经取得了显著的进步。最终通过实验测量出电池的性能,并将这些性能数据加入到电池堆模型中。电池堆模型在预测可承受的启动速度和整体性能方面,为人们提供了很大的帮助。通过模型,在一定程度上,将这些电池堆整合成一个完整的系统,从而使新型的混合 SOFC 设计成为可能,预计在不久的将来,结合宏观和微观方法的建模技术将会快速发展。

## 参 考 文 献

- [1] E. Arato, P. Costamagna and P. Costa, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **8**(20) (1994) 85.
- [2] J. C. Tannehill, D. A. Anderson and R. H. Pletcher, *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*, 2nd edition, Taylor and Francis, Washington, DC, 1996, Ch. 5.
- [3] R. J. Boersma and N. M. Sammes, *J. Power Sources*, **63** (1996) 215–219.
- [4] E. Achenbach and U. Reus, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 1125–1134.
- [5] J. Yuan, M. Rokni and B. Sunden, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 1099–1108.
- [6] H. Yakabe, T. Ogiwara, I. Yasuda and M. Hishinuma, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 1087–1098.
- [7] M. Suzuki, A. Hirano, T. Ioroi, Z. Ogumi and Z. Takehara, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, pp. 1359–1367.
- [8] P. Costamagna and E. Arato, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, pp. 1339–1348.
- [9] M. A. Khaleel, K. P. Recknagle, Z. Lin, J. E. Deibler, L. A. Chick and J. W. Stevenson, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 1032.

- [10] EG&G Services, Parsons, Inc., and Science Applications International Corporation, in *Fuel Cell Handbook*, 5th edition, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, WV, 2000.
- [11] I. Riess, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 2077–2081.
- [12] C. Milliken, S. Guruswamy and A. Khandkar, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 872–82.
- [13] H. L. Tuller, J. Schoonman and I. Riess, *Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications*, Kluwer Academic, Dordrecht, 2000.
- [14] K. Keegan, M. Khaleel, L. Chick, K. Recknagle, S. Simner and J. Deibler, in *Proceedings of the 2000 Society of Automotive Engineers Congress*, 2002-02-0413, 2002.
- [15] J. W. Kim, A. V. Virkar, K. Z. Fung, K. Metha and S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 69–78.
- [16] T. Tojo, T. Atake, T. Mori and H. Yamamura, *J. Chem. Thermodynamics*, **31** (1999) 831–845.
- [17] S. Srinivasan, R. Mosdale, P. Stevens and C. Yang, *Annu. Rev. Energy Environ.*, **24** (1999) 281–328.
- [18] S. Nagata, A. Momma, T. Kato and T. Kasuga, *J. Power Sources*, **101** (2001) 60–71.
- [19] K. Ahmed and K. Foger, *Catalysis Today*, **63** (2000) 479–487.
- [20] E. P. Murray, T. Tsai and S. A. Barnett, *Nature*, **400** (1999) 649–651.
- [21] S. Park, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *Nature*, **404** (2000) 265–267.
- [22] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida and M. Sano, *Science*, **288** (2000) 2031–2033.
- [23] R. D. Cook, D. S. Malkus and M. E. Plesha, *Concept and Applications of Finite Element Analysis*, 3rd edition, John Wiley, New York, 1989.
- [24] J. M. Fiard and R. Herbin, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, **115** (1994) 315–338.
- [25] C. G. Vayenas, P. G. Debenedetti, I. Yentekakis and L. L. Hegedus, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24** (1985) 316–324.
- [26] S. Ahmed, C. McPheeters and R. Kumar, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2712–2718.
- [27] P. Costamagna and K. Honegger, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3995–4007.
- [28] E. Achenbach, *J. Power Sources*, **49** (1994) 333–348.
- [29] J. R. Ferguson, J. M. Fiard and R. Herbin, *J. Power Sources*, **58** (1996) 109–122.
- [30] J. Yuan, M. Rokni and B. Sunden, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 1099–1108.



- [31] H. Yakabe, M. Hishinuma, M. Uratani, Y. Matsuzaki and I. Yasuda, *J. Power Sources*, **86** (2000) 423–431.
- [32] M. Iwata, T. Hikosaka, M. Morita, T. Iwanari, K. Ito, K. Onda, Y. Esaki, Y. Sakaki and S. Nagata, *Solid State Ionics*, **132** (2000) 297–308.
- [33] S. Kjelstrup Ratkje and K. S. Forland, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2374–2376.
- [34] C. Haynes and W. J. Wepfer, *Energy Conversion & Management*, **41** (2000) 1123–1139.
- [35] K. W. Bedringas, I. S. Ertesvag, S. Byggstoyl and B. F. Magnussen, *Energy*, **22** (1997) 403–412.
- [36] J. Pålsson, A. Selimovic and L. Sjunnesson, *J. Power Sources*, **86** (2000) 442–448.
- [37] W. G. Winkler, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 1150–1159.
- [38] W. Winkler and H. Lorenz, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV-2001-16, 2001, pp.196–204.
- [39] A. Atkinson and A. Selcuk, *Acta Mater.*, **47** (1999) 867–874.
- [40] J. W. Hutchinson and A. G. Evans, *Surface and Coatings Technology*, **149** (2002) 179–184.
- [41] S. P. Simner and J. W. Stevenson, *J. Power Sources*, **102** (2001) 310–316.
- [42] S. Taniguchi, M. Kadowaki, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake and K. Nishio, *J. Power Sources*, **90** (2000) 163–169.
- [43] I. Yasuda and M. Hishinuma, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, 924–933.
- [44] K. Z. Fung and A. V. Virkar, in *Solid Oxide Fuel Cells IV*, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV95-1, 1995, pp.1105–1114.
- [45] C. W. Tanner, K. Z. Fung and A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 21–30.
- [46] F. Zhao, Y. Jiang, G. Y. Lin and A. V. Virkar, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 501–510.
- [47] J. W. Kim, A. V. Virkar, K. Z. Fung, K. Mehta and S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 69–78.
- [48] T. Ackmann, L. G. J. de Haart, W. Lehnert and F. Thom, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 431–438.
- [49] J. Yuan, M. Rokni and B. Sunden, in *Proceedings of the Fifth European SOFC Forum*, ed. J. Huijsmans, Switzerland, 2002, pp. 921–928.
- [50] J. Newman and C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962) 1183–1191.

- [51] Y. C. Hsiao, Porous anode with internal reforming in a SOFC: Modeling analysis, MS thesis, IIT, Chicago (1992).
- [52] S. Al-Hallaj and J. R. Selman, Porous-electrode model for SOFC electrodes, in *Proceedings NETL Workshop on Fuel Cell Modeling*, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, PA., 2000.
- [53] M. L. Perry, J. Newman and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 5–15.
- [54] P. Costamagna, P. Costa and V. Antonucci, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 375–394.
- [55] S. H. Chao and Z. T. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A388–A394.
- [56] S. Sunde, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1123–1132.
- [57] S. Sunde, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1930–1939.
- [58] S. Sunde, *J. Electroceramics*, **5** (2000) 153–182.
- [59] J. Abel, A. A. Kornyshev and W. Lehnerts, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 4253–4259.
- [60] F. H. van Heuveln, Characterisation of porous cathodes for application in solid oxide fuel cells, Doctoral dissertation, University of Twente, Netherlands, Appendix: The electrode configuration of a three-electrode cell (1995), pp. 167–183.
- [61] J. Winkler, P. V. Hendriksen, N. Bonanos and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1184–1192.
- [62] J. Fleig and J. Maier, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40, 1997, pp. 1374–1383.
- [63] S. Primdahl, P. Hendriksen, P. Larsen, B. Kindl and M. Mogensen, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001 pp. 932–941.
- [64] H. Schichlein, M. Feuerstein, A. Müller, A. Weber, A. Krügel and E. Ivers-Tiffée, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 1069–1077.
- [65] A. Weber, A. Müller, D. Herbstritt and E. Ivers-Tiffée, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington NJ, PV2001-16, 2001, pp. 952–962.
- [66] A. Bieberle, The electrochemistry of solid oxide fuel cell anodes: experiments, modeling, and simulation, Doctoral dissertation, ETH Zürich, Ch. 2, The state-space modeling approach, 2000, pp. 28–37.
- [67] A. Mitterdorfer and L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **117** (1999) 187–202.
- [68] A. Mitterdorfer and L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **117** (1999) 203–218.

- [69] M. Prestat and L. J. Gauckler, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 574–582.
- [70] I. Reiss, in, *CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, eds. P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, Ch. VII, 1997, pp. 223–268.
- [71] S. Yuan and U. Pal, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3214–3222.
- [72] P. Soral, U. Pal and W. Worrell, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 99–106.
- [73] S. Diethelm, A. Closset, J. van Herle and K. Nisancoglu, *Electrochemistry Japan (Denki Kagaku)*, **68** (2000) 444.
- [74] S. Sunde, K. Nisancoglu and T. Gür, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3497–3504.
- [75] S. Diethelm, Electrochemical characterization of oxygen transport and nonstoichiometry in mixed conducting perovskite-type oxides, Doctoral dissertation, EPFL Lausanne (2001), Ch. 5, 6.
- [76] C. Fisher, H. Matsubara, *Computational Mater. Sci.*, **14** (1999) 177–184.
- [77] G. E. Murch, C. R. Catlow and A. D. Murray, *Solid State Ionics*, **18/19** (1986) 196.
- [78] Z. Lin, J. Jaffe and A. Hess, *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 2117–2127.
- [79] J. Snyder, J. Jaffe, Z. Lin, A. Hess and M. Gutowski, *Surf. Sci.*, **445** (2000) 495–505.
- [80] T. Kato, S. Y. Kang, X. Xu and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 10340–10347.
- [81] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 2471–2474.
- [82] Z. Lin and J. Harris, *J. Phys. Condens. Matter*, **5** (1993) 1055–1080.
- [83] W. M. C. Foulkes, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 14216–14225.

## 第 12 章 燃料与燃料处理

R. Mark Ormerod

### 12.1 引言

高温运行( $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ )的 SOFC 有很多特点。其中最重要的一点是可以直接采用碳氢化合物作为燃料,不需要使用复杂、昂贵的外部燃料重整器,这种重整器在低温燃料电池中是必须的。低温质子交换膜(PEM)燃料电池需要高纯度的氢作为燃料,即使含有微量的一氧化碳也会使其中毒,因此需要昂贵复杂的外部燃料处理器,图 12.1 是燃料处理的示意图。而在 SOFC 中,碳氢燃料通常可以催化转化(内部重整)成氢和一氧化碳(合成气)以及一些二氧化碳,在电池堆内阳极侧,一氧化碳和氢再电化学氧化成二氧化碳和水,同时产生电能和高温热能。

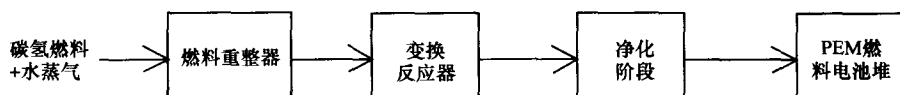


图 12.1 PEM 燃料电池系统的燃料处理示意图

燃料的内部重整有两种方式,如图 12.2 所示,一种是在 SOFC 电池堆内,间接利用单独的燃料重整催化剂来实现,另一种是在阳极直接实现。在 SOFC 电池堆中,燃料内部重整的优势是一方面提高了电池的运行效率,使之大大高于低温燃料电池;另一方面它降低了系统的复杂程度,因此也降低了成本<sup>[1~3]</sup>。更加深入地研究燃料处理工艺,开发一种良好的、低成本的燃料处理方式,对于 SOFC 系统的市场化是至关重要的。

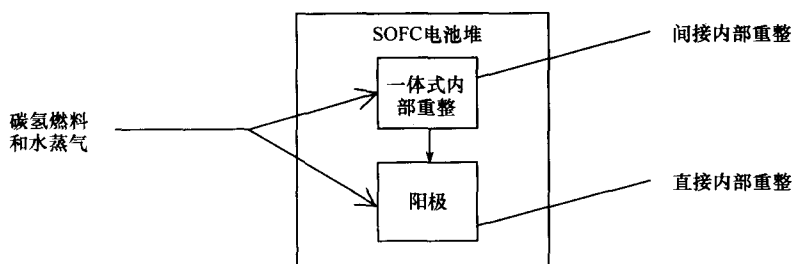


图 12.2 SOFC 电池堆中内部重整示意图(包括直接和间接两种方式)

提高 SOFC 的运行温度,在发电的同时,也产生了高温热能。这种高温热能不但不会浪费,还可以有多种方式加以利用,例如用于热电联供(CHP)系统,驱动燃气轮机继续发电,此外还可以为吸热的内部燃料重整过程提供热能。与低温燃料电池相比,这就大大提高了 SOFC 的总效率。图 12.3 给出 SOFC 系统的热流示意图,给出了使用内部重整器利用热能。

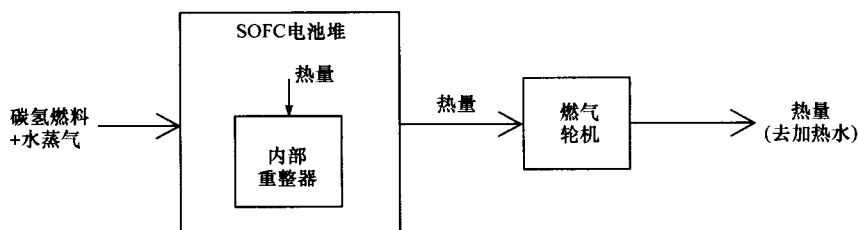


图 12.3 内部重整 SOFC 系统的热流示意图

与其他燃料电池相比,SOFC 电池堆的另一突出优点是燃料选择的灵活性,这得益于电池系统高的运行温度和对燃料中一氧化碳和其他少量杂质的忍耐性。SOFC 电池堆也对燃料中的杂质和燃料组分的波动表现出很好的忍耐性,而这些杂质会使 PEMFC 中毒。这样,就为 SOFC 系统使用诸如生物质气、秸秆和垃圾填埋气等再生燃料资源提供了可能性,而这些气体在其他种类的燃料电池中是不可以直接使用的。在很大程度上,应用方式决定了燃料的选择和运行温度,反之运行温度又影响燃料的选择。SOFC 电池堆燃料选择的灵活性(特别是能够直接使用现有的碳氢化合物燃料),以及燃料电池的模块化特点,使之非常适合于小规模、独立式的偏远地区,例如供气管线附近和农场。在较大型的热电联供系统和数兆瓦级的燃气轮机混合系统中,特别适合使用以煤或生物质气为燃料的 SOFC 系统。

本章前面部分讨论了 SOFC 电池堆燃料的选择范围以及利用可再生燃料的可能性。其余部分讨论了 SOFC 电池堆的燃料处理方法和燃料处理过程中的一些内在问题,也讨论了在阳极侧碳氢燃料直接电催化氧化的可能性。最后简单总结了未来发展前景。

## 12.2 燃料种类

固定式电站最常用的燃料(图 12.4)是天然气,天然气成本低廉、洁净、储量丰富、易于获得,在很多地方都有现成的供气设施。天然气的组分不同,但主要成分是甲烷( $\text{CH}_4$ ),而甲烷的含量会有变化。也包含大量的长链碳氢化合物,随着碳链长度的增加,其含量呈对数递减。600℃的低温环境下,将天然气跟水蒸气或者氧

气一同送入 SOFC 电池堆中,就能进行内部重整。这意味着即使 SOFC 电池堆在低温度下运行也能使用天然气燃料,而不需要复杂的外部燃料重整器。长链烃和含硫化合物的存在会造成有害的积炭和硫中毒。过量的水蒸气或氧气通常可以防止积炭和结焦,积炭和结焦会导致电池失去活性和寿命下降。为了防止中毒,通常需要在燃料进入 SOFC 电池堆之前除去硫化物,硫化物通常是作为气味剂加入到天然气中的。

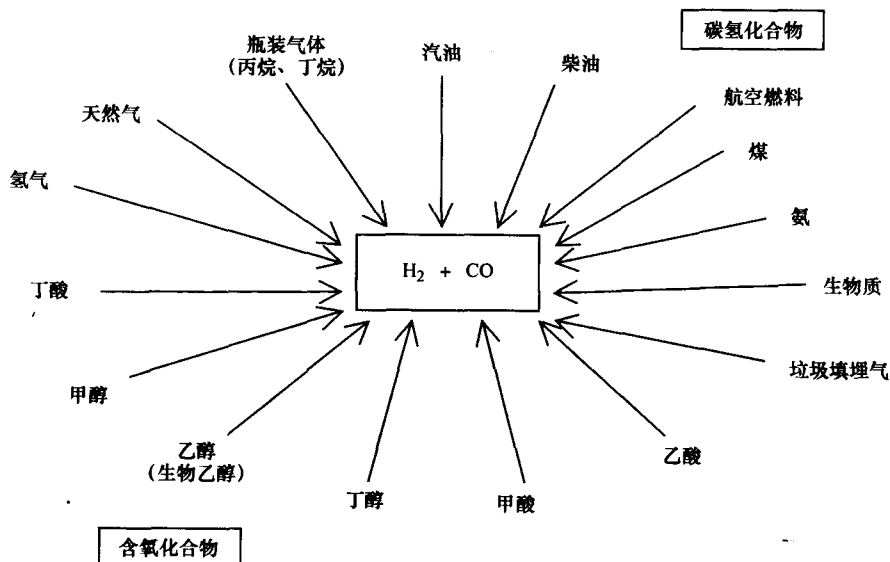


图 12.4 SOFC 电池堆中可能使用的燃料种类

对于偏远、小型、独立应用的系统,如果没有现成的天然气供应设施,可以采用瓶装气(含丙烷、丁烷)替代天然气。这种瓶装气跟天然气一样,能够在 SOFC 电池堆内进行内部重整,最近示范了一套由丁烷作为燃料的小型管状 SOFC 装置(图 12.5)<sup>[4]</sup>。然而,跟甲烷作燃料相比,长链烃作燃料所带来的积炭和结焦问题

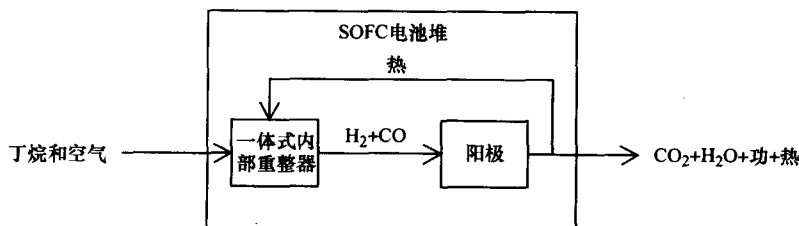


图 12.5 丁烷燃料的小规模 SOFC 电源系统示意图

更加严重。因而,由于积炭,瓶装气作燃料的 SOFC 电池堆更容易失去活性,减短寿命,因此防止积炭是亟待解决的问题。在没有天然气供应设施的偏远地区,使用柴油动力的传统发电方式效率低下,污染严重,所以 SOFC 供电系统是一个切实可行的选择。对于采用天然气燃料的大型 SOFC 电池堆来说,一旦出现天然气供应中断,也可以采用瓶装气作为应急燃料。

最近,有人试验了以二甲醚(DME)作燃料的 SOFC 电池堆<sup>[5]</sup>。虽然在室温下二甲醚是气态的,容易液化(在 3 个标准大气压下它是液态),因此它比氢气更易于储存和处理,是一种让人感兴趣的燃料。

除了特定应用条件下的要求,电池的运行温度也对燃料的选择有一定影响。如果 SOFC 电池堆在 500℃ 的中温运行,甲醇将最有可能成为 SOFC 的燃料,因为这个温度低于天然气或长链烃能够有效重整为合成气的温度,而甲醇在 300~600℃ 的温度下就能高效重整<sup>[6]</sup>。直接采用甲醇为燃料的中温 SOFC 电池堆就可应用于交通和小型便携式电源。虽然在低温下,复合阴极的研发提高了阴极材料的性能<sup>[7,8]</sup>,但是在这样低的温度下运行,如果使用甲醇作燃料,通常是阴极而不是燃料处理中的问题限制了 SOFC 的性能。

内部重整的 SOFC 电池堆,还可能采用诸如汽油和柴油的长链烃作为燃料。虽然开发了基于铂族金属催化剂的自热重整器,它能有效地把柴油转化成富氢燃料<sup>[3]</sup>,但是在 SOFC 系统中实现这种液态燃料的内部重整,要使电池中任何活性组元上不发生结焦仍是一个主要的挑战。

SOFC 电池堆还可以使用煤制气<sup>[1]</sup>,这些气体中所含的硫会使阳极中毒,也会使内部重整催化剂中毒,造成性能下降甚至使电池失去活性。因此,在燃料气体进入 SOFC 电池堆前,至少应将部分硫除去。

最近,实验了在 SOFC 系统中使用秸秆产生的生物质气和垃圾填埋气为燃料的可能性(图 12.6)<sup>[9,10]</sup>。这些燃料气组成成分波动、甲烷含量较低<sup>[11]</sup>,目前利用这些燃料气仍有难度,常常作为废气简单地排放到大气中,加重了温室气体排放,

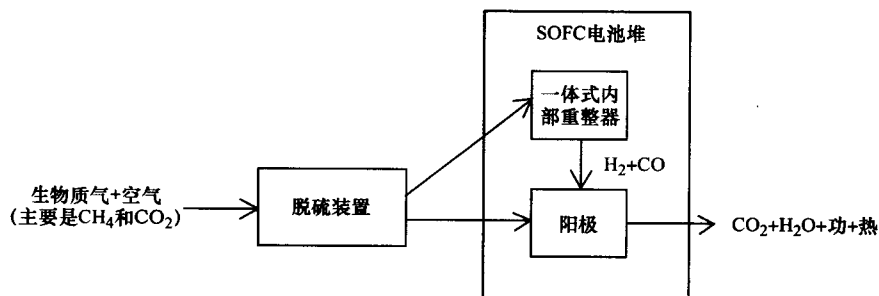


图 12.6 生物质为燃料的小规模 SOFC 电源系统示意图

同时也浪费了一种潜在的洁净的、可再生的能源,现在正在研究如何开发利用这些气体。在使用煤制气时,这些气体中的高硫含量是主要的障碍,它导致电池中毒和寿命减短,所以在进入 SOFC 电池堆前,至少应将部分硫除去<sup>[12]</sup>。虽然使用生物质气、垃圾填埋气或煤制气的 SOFC 电池堆比使用天然气的 SOFC 电池堆的效率低,但与火力发电相比,它仍然是更洁净、更高效的发电方式,这种方式还目前还不能利用的低品质生物质气提供了一种有价值的应用途径。

高温运行的 SOFC 电池堆非常适合应用于热电联供系统,其功率范围从不足 1kW 到数 MW,可以用于单个家庭、大型居民区和工业基地。对于这类应用,主要要求是燃料处理系统的寿命。图 12.7 给出了 Sulzer 公司天然气热电联供系统的燃料处理示意图<sup>[12]</sup>。对家居和商业应用来说,这种热电联供系统的另一个优势是燃料供应的可靠性,这种可靠性正变得越来越重要,尤其是用于计算机行业的优质电源。

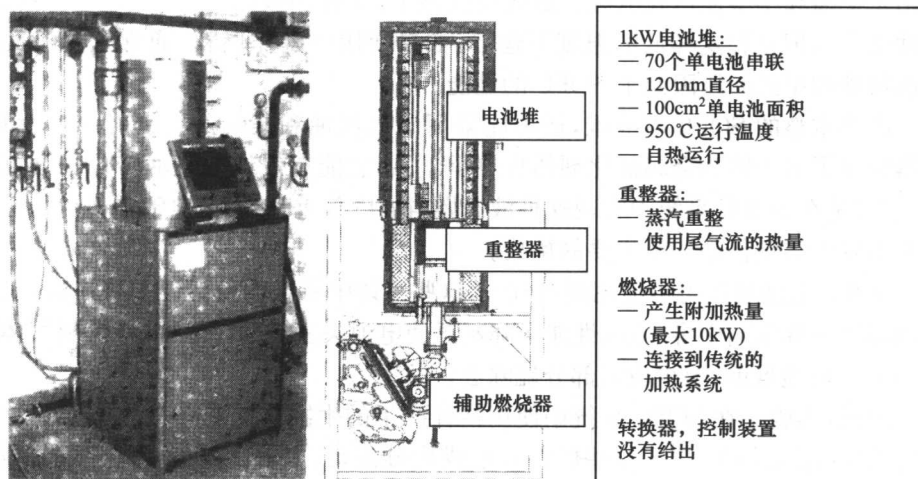


图 12.7 Sulzer 公司天然气热电联供系统的燃料处理示意图

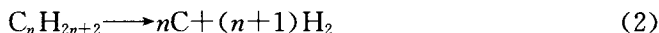
### 12.3 直接和间接内部重整

虽然 SOFC 可以使用一个独立的燃料处理器,但是外部重整降低了 SOFC 系统优于低温燃料电池的效率优势和成本优势。与低温燃料电池相比,SOFC 电池堆的主要优势表现在内部重整碳氢化合物燃料的能力、电化学氧化 CO 的能力,以及对于燃料中硫等杂质的高耐受性<sup>[1,3,6,13]</sup>。通过回收电池堆中的余热提供给燃料供应系统,在 SOFC 系统中将碳氢化合物进行内部重整可以显著提高效率。同

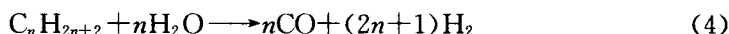
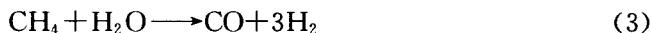


时,取消外部重整器及其相关加热设备,减少堆内空气冷却装置及其相关设备,大幅度地降低了 SOFC 系统的成本和复杂程度。因此,与低温燃料电池相比,内部重整的 SOFC 电池堆系统效率高,结构简单,燃料选择灵活。

因此原则上说,SOFC 比其他类型燃料电池更简单、更灵活、更高效,并且具有很大的成本优势。然而,仍有一些问题困扰着 SOFC 电池堆的内部重整。这些问题会造成电池失活和性能下降,在某些情况下,会出现材料性能降低,进而导致电池寿命缩短。SOFC 电池堆内部重整的主要问题是碳氢化合物热解[式(1)和式(2)]导致的积炭,积炭主要发生在 SOFC 镍金属陶瓷阳极上,同时也出现在其他活性组元上。式(1)是甲烷热解积炭反应,式(2)通常是长链碳氢化合物热解反应:



燃料中加入水蒸气可以抑制这些反应。碳氢化合物蒸汽重整[式(3)和式(4)分别是甲烷和长链碳氢化合物的反应式]是一种吸热量很大的反应;比如在甲烷蒸汽重整反应[式(3)]中,反应吸收的热量  $\Delta H$  是  $+206\text{kJ/mol}$ 。在缓慢放热的燃料电池反应[式(5)和式(6)]和快速、强吸热重整反应[式(3)和式(4)]之间,存在着潜在的不稳定性。



此外,在冷启动和低负荷运行阶段,电池堆产生的热量不能够满足碳氢化合物重整所需要的热量<sup>[13]</sup>,因此自热内部重整不能进行。人们正在努力研发稳定的内重整方法,来满足 SOFC 的各种运行状态,即从冷启动和空载到低负载直到满负载。

在阳极,氢气的电化学氧化反应生成水,这些水经再循环进入到碳氢化合物燃料中,不需要给系统连续加水。如图 12.8 所示,在 SOFC 系统中,阳极尾气再循环,水蒸气(和  $\text{CO}_2$ )/碳氢化合物之比由参与再循环的那部分阳极尾气决定。

燃料内部重整既可以间接采用 SOFC 电池堆中的单独重整催化剂,也可以在镍阳极上或者采用直接和间接混合的方法。在 SOFC 系统中,使用独立催化剂把碳氢化合物燃料绝大部分转化成合成气,并与在镍阳极上的直接燃料重整保持平衡。

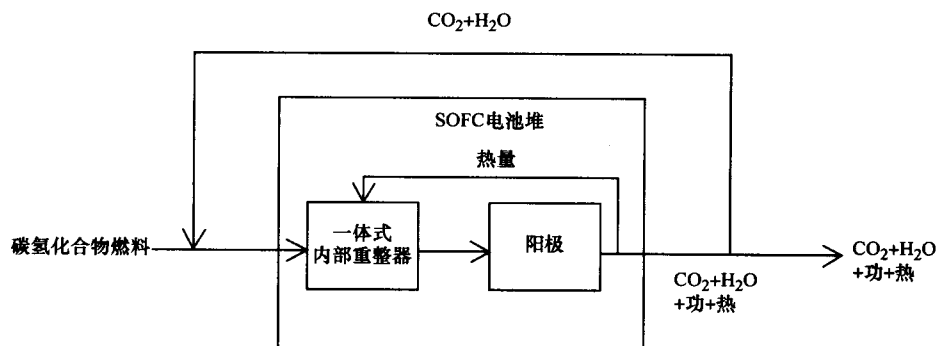


图 12.8 阳极尾气再循环的内部重整 SOFC 示意图

### 12.3.1 直接内部重整

就 SOFC 系统而言燃料在阳极上直接重整是最简单、最经济的方法,并且原则上可以达到最高的系统效率和最少的能量损失<sup>[1,3]</sup>。在直接重整过程中,阳极有 3 种作用:第一,作为碳氢化合物的重整催化剂,催化碳氢化合物转化成氢气和一氧化碳;第二,作为电催化剂分别将氢气和一氧化碳电化学氧化成水和二氧化碳;第三,作为导电电极。为了满足上述性能,对阳极材料提出了严格的要求,因此,开发合适的直接内部重整的阳极材料仍是一个主要的挑战。

SOFC 的高效率源于利用电化学氧化反应释放的热量来重整碳氢化合物燃料(重整是一个强吸热反应)。直接内部重整的另一显著优点是消耗氢生成水蒸气,而这些水蒸气能够重整更多的碳氢化合物燃料,电化学反应有助于实现这些重整反应。然而,直接重整的一个主要问题是在燃料进口处快速吸热,导致温度下降,产生不均匀的温度分布以及沿着阳极出现大的温度梯度,这种温度梯度很难控制,它会导致阳极和电解质材料破裂。有报道指出,由于吸热还原反应,导致了电池的运行温度大幅度下降<sup>[3,18]</sup>。至少在高温运行条件下,在镍或氧化锆金属陶瓷阳极上甲烷重整表现出良好的动力学性能<sup>[3,18~21]</sup>。有证据表明,物质迁移影响重整动力学,这可用来解释有关重整速率取决于水蒸气/甲烷的比。

直接重整的另一个问题是镍阳极催化甲烷和长链碳氢化合物容易热解[式(1)和式(2)],这导致了积炭和随后出现了结焦,并导致了电池活性的快速下降<sup>[3,14~17,22~24]</sup>。图 12.9 给出了 SOFC 重整过程在阳极出现的可能反应路径。由于阳极中金属含量较大,不易于使用诸如钨和铂类的贵金属,虽然这些金属比镍更容易抑制积炭<sup>[25]</sup>。目前,开展了许多关于镍基阳极的研究,希望在燃料电池运行条件下,这种阳极对碳氢化合物重整具有足够的活性,对积炭具有更强的抑制能力,尤其是在燃料供应的水蒸汽/碳比例较低的时候<sup>[16,24~28]</sup>。这些研究包括在镍

阳极中掺入少量金、钼、铜等<sup>[16,26,28,29]</sup>,和在镍/氧化锆金属陶瓷中加入氧化铈<sup>[30~32]</sup>。在阳极上碳氢化合物直接重整的另外一个问题是高的水蒸气分压引起镍阳极颗粒的烧结,导致阳极催化活性大幅下降和电池性能下降<sup>[3,33~36]</sup>。这个问题又促进了阳极的研究,即在蒸汽/碳比较低的情况下抑制积炭。

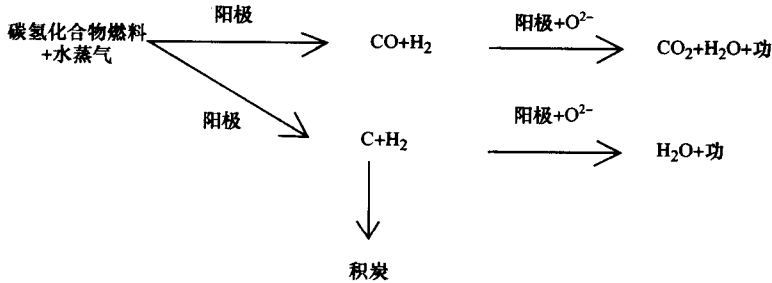


图 12.9 直接重整 SOFC 中可能反应途径

### 12.3.2 间接内部重整

在间接内部重整中,用于碳氢化合物重整为合成气体的单独催化剂,集成在 SOFC 电池堆里的阳极燃料进口处,利用燃料电池反应产生的热量进行重整。图 12.10 是间接内部重整 SOFC 系统中反应路径的示意图。虽然间接内部重整不如直接内重整高效和直接,但是和外部重整相比,它仍然是一种高效、简捷和经济的方法。

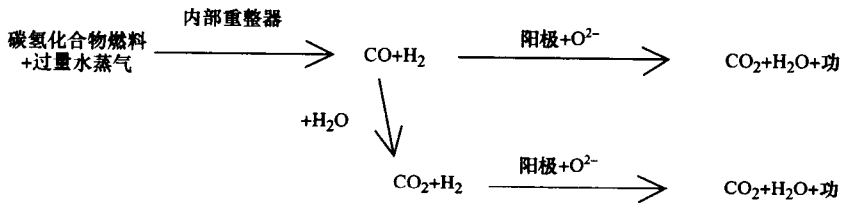


图 12.10 间接内重整的 SOFC 系统中反应路径的示意图

从热力学的角度看,间接重整比直接重整更容易控制。一种方法是开发具有还原活性的传质控制的蒸汽重整催化剂<sup>[37]</sup>,也更容易开发分散性催化剂,这种催化剂不会像镍阳极那样产生严重的积炭。与阳极不同的是,间接内重整催化剂不需要具有导电性,因此可以使用高度分散的催化剂,但从成本角度考虑,镍仍然是一种选择。从催化剂对积炭和硫中毒的抑制作用的角度来考虑,高分散的铑和铂催化剂也是考虑对象。

结果,目前已开发的大多数结构都是在 SOFC 电池堆内部的阳极燃料进口处使用独立催化剂来间接重整大部分碳氢化合物燃料,残余的碳氢化合物燃料在阳

极上直接重整。

## 12.4 水蒸气、二氧化碳以及部分氧化重整碳氢化合物

水煤气变换反应[式(7),  $\Delta H = -42 \text{ kJ/mol}$ ]的发生, 取决于温度和水蒸气/甲烷比, 在这里部分一氧化碳转化成了二氧化碳, 1mol 一氧化碳产生 1mol 氢:



然后通过固体电解质氧离子电化学传递, 在阳极, 氢气和一氧化碳电化学氧化成二氧化碳和水[式(5)和式(6)]。

在过去 20 年中, 对传统的蒸汽重整催化有过广泛的研究和总结<sup>[38~41]</sup>。在蒸汽重整催化过程中, 通常蒸汽/碳比在 2.5~3 之间, 也就是说远远超过了式(3)中所需的量, 因此水煤气变换反应[式(7)]的平衡向右进行获得了最大量氢气, 碳氢化合物热解产生的积炭最小[式(1)和式(2)], Boudouard 反应如下[式(8)]:



图 12.11 给出了天然气和蒸汽的 SOFC 内部重整过程中的各种可能反应路径。在一些 SOFC 应用中, 特别是小规模和直接重整系统中, 希望蒸汽/碳比较低, 因为使用大量蒸汽会使成本增加和系统复杂, 另外在蒸汽含量高时, 存在镍阳极颗粒烧结问题<sup>[33~36]</sup>。因而, 人们对于催化剂和阳极的研究很有兴趣, 希望它们能在低蒸汽含量下抑制积炭。

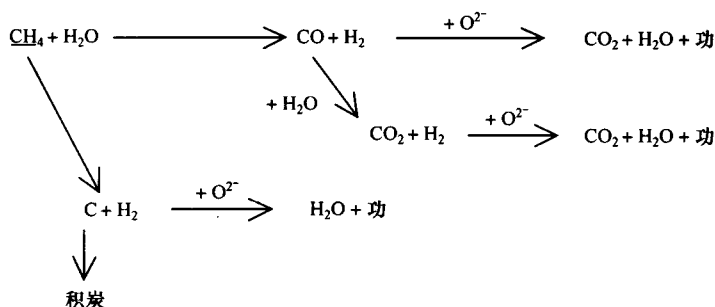
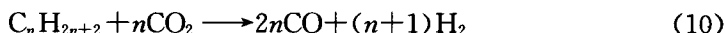
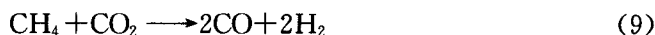


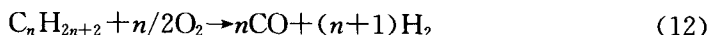
图 12.11 天然气和蒸汽的 SOFC 内部重整过程中的各种可能反应路径

通过水煤气变换反应[式(7)]和一氧化碳的电化学氧化反应[式(6)]生成的二氧化碳从阳极逸出, 这些二氧化碳在电池中可以循环利用。众所周知, 在合适的催化剂下, 二氧化碳可以作为碳氢化合物的氧化剂, 这就是所谓的干法重整[式(9)和式(10)分别是甲烷和长链碳氢化合物的干法重整]<sup>[38, 39, 42, 43]</sup>:

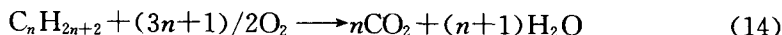
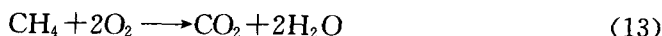


对于干法重整,尤其在镍基催化剂条件下,积炭是一个突出问题<sup>[44~46]</sup>。铂基和铑基催化剂则不易积炭<sup>[47,48]</sup>。因此,除了蒸汽,CO<sub>2</sub> 也可以重整甲烷,虽然它也可能导致积炭。与蒸汽重整一样,干法重整也是一个强放热反应。在甲烷的干法重整反应[式(9)]中,反应热  $\Delta H$  是+248kJ/mol。

在一些应用中,尤其是独立或偏远的小型装置中,使用氧气或者直接使用空气作为氧化剂而不是蒸汽,这是因为使用大量蒸汽使成本增高和系统复杂。最近已经证实,在天然气或者瓶装气(丙烷或者丁烷)为燃料的 SOFC 电池堆中采用部分氧化的可行性<sup>[4,49~51]</sup>。根据系统的结构,使用氧气或者空气更简单、更方便、更经济。然而,在碳氢化合物氧化过程中,部分氧化是一个放热反应,能量损失会导致发电效率下降,这与蒸汽重整的强吸热反应相反,吸热反应可以利用从燃料电池反应中释放的热量。另外,为使 SOFC 输出功率最大,对于内部重整催化剂或阳极,可以选择碳氢化合物部分氧化生成合成气。式(11)和式(12)分别给出了甲烷和长链碳氢化合物的反应:



多年来,已经对碳氢化合物催化部分氧化进行了研究<sup>[52~62]</sup>。开发催化剂和拓宽反应区是主要问题,反应区内高活性可以获得对部分氧化产物的高选择性,同时还可以避免在催化剂上积炭,如式(1)和(2)所示<sup>[53,61,63,64]</sup>。高分散性的铂和铑作为催化剂具有高活性且不易积炭,但是出于成本考虑,更倾向于采用镍催化剂<sup>[55,59,62]</sup>。显然,在不均匀催化碳氢化合物转变和 SOFC 电池堆内部重整过程中,都不希望出现积炭。然而,如果使用过量氧气,就有可能出现完全氧化(燃烧),生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O[式(13)和式(14)]:



与蒸汽作氧化剂相比,CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 不能被电化学氧化,所以如果在催化氧化过程中,生成任何一种完全氧化产物都会使效率大幅度下降。图 12.12 给出了天

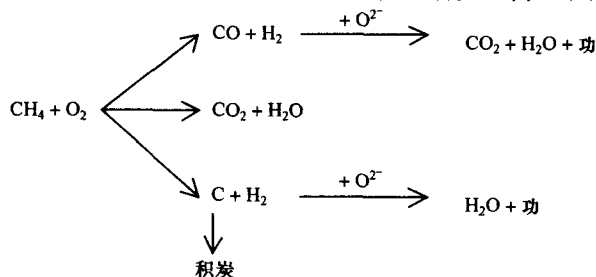


图 12.12 天然气和空气的 SOFC 内部重整过程中的各种可能反应路径

然气和空气的 SOFC 内部重整过程中的各种可能反应路径。近年来的研究表明,镍基阳极对甲烷部分氧化具有良好的选择性,并且很少积炭<sup>[29,49]</sup>。图 12.13 给出了 900℃时在甲烷/氧气环境中,镍/氧化锆阳极排出的尾气组成。显然可以看出对部分氧化具有高选择性,并且生成了合成气。

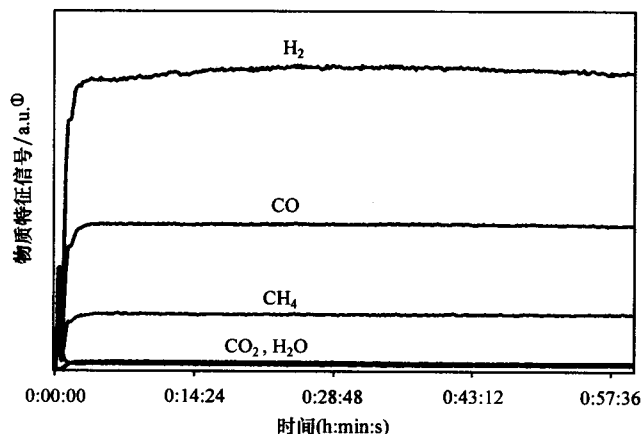


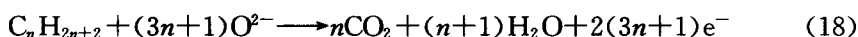
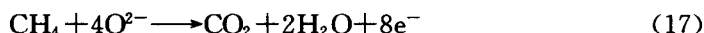
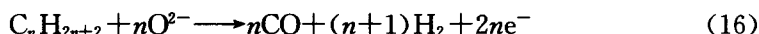
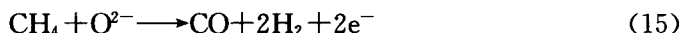
图 12.13 900℃时在甲烷/氧气环境中,镍/氧化锆阳极排出的尾气组成

尽管大多数正常运行的 SOFC 电池堆,都使用蒸汽(和 CO<sub>2</sub>)进行天然气的内部重整,但是,因为蒸汽(和 CO<sub>2</sub>)重整的强吸热特性,所以在低温启动和低负载运行时,自热内部重整是不可行的。碳氢化合物部分氧化是一个放热过程;在甲烷的部分氧化过程中[式(10)],反应热  $\Delta H$  是  $-37\text{kJ/mol}$ 。碳氢化合物完全氧化生成 CO<sub>2</sub> 和水的反应,释放的热量更多,甲烷完全氧化[式(12)]的反应热是  $-193\text{kJ/mol}$ 。因此,采用氧气作氧化剂的部分氧化,为天然气和其他碳氢化合物的内部重整 SOFC 电池堆,在低负载下的启动和自热运行提供了可能性。将部分氧化和蒸汽重整结合在一起,就有可能实现从启动到低负载以至满负载的运行;在启动和低负载自热运行中,采用部分氧化,在高负载也就是正常运行时采用蒸汽(和 CO<sub>2</sub>)重整,同时,在它们之间存在一个放热的部分氧化反应和吸热的蒸汽重整反应的平衡,也就是所谓的自热重整。与蒸汽重整相比,部分氧化不需要任何外部热源,缩短了启动时间。此外,不需要补充外部蒸汽也可以启动系统,这意味着在产生蒸汽之前,就可以给电池提供燃料。因而,如果循环利用阳极尾气,就不需要任何外部蒸汽。已经开发了使用贵金属基催化剂的自热重整器,它能将柴油转化成一种富氢燃料,并能抑制积炭<sup>[3]</sup>。

① a. u., arbitrary unit 的缩写,下同。

## 12.5 碳氢化合物直接电催化氧化

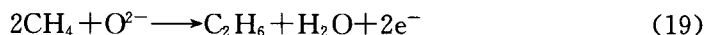
原则上,SOFC 电池堆可以使用天然气或者其他碳氢化合物作为燃料,使用从阴极穿过固体电解质到达阳极的氧离子直接氧化碳氢化合物,不需要向燃料中加入任何氧化剂<sup>[65~71]</sup>。碳氢化合物可以通过氧离子部分氧化成一氧化碳和氢气[式(15)和式(16)],或完全氧化成 CO<sub>2</sub> 和水[式(17)和式(18)],或者二者兼而有之。



在 SOFC 阳极不添加任何氧化剂直接氧化碳氢化合物燃料,是一种非常诱人的方式<sup>[65~71]</sup>。如果碳氢化合物不是完全氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O[式(17)和式(18)],而是部分氧化成 CO 和 H<sub>2</sub>[式(15)和式(16)],那么在合成气中,除了得到电和热之外还可以获得其他有用的化学品。在这种情况下,可以将 SOFC 看成一个电催化反应器<sup>[72,73]</sup>。

碳氢化合物在阳极直接催化氧化的主要问题,是碳氢化合物分解导致的积炭[式(1)和式(2)]。不同时提供氧化剂,要避免积炭是极其困难的。然而,最近的一些研究报道表明,在阳极上碳氢化合物直接电催化氧化具有广阔的前景<sup>[29,68,69]</sup>。在这种条件下,广泛使用上述阳极还有很多问题,阳极必须具有长期的抗积炭能力。最近,也有人提出用导电氧化物作为阳极,这也是一种可能的选择,因为这种阳极可以实现碳氢化合物直接电催化氧化<sup>[67,70,74]</sup>。

用 SOFC 作为联合生产化学产品的电催化反应器,这一想法也很有吸引力,与采用气相氧相比,采用电化学泵产生的氧离子,具有更高的产品选择性,同时,只需要使用空气而不是纯氧作为氧化剂,将带来更大的经济效益,因为从空气中提取纯氧也需要很高的费用。除了获得合成气之外,在 SOFC 电催化反应器中还可以氧化两个甲烷得到乙烯和乙烷<sup>[73]</sup>[式(19)~(21)]。



## 12.6 积 炭

众所周知,镍会促进碳氢化合物的热解进而结焦<sup>[14~17,22,38,39,75]</sup>。图 12.14 是一张电子微观形貌图,可以看出碳氢化合物环境中镍催化剂上生成的炭丝<sup>[39]</sup>。

由于 CO 的歧化作用(Boudouard 反应)[式(8)],CO 被 H<sub>2</sub> 还原[式(22)],在

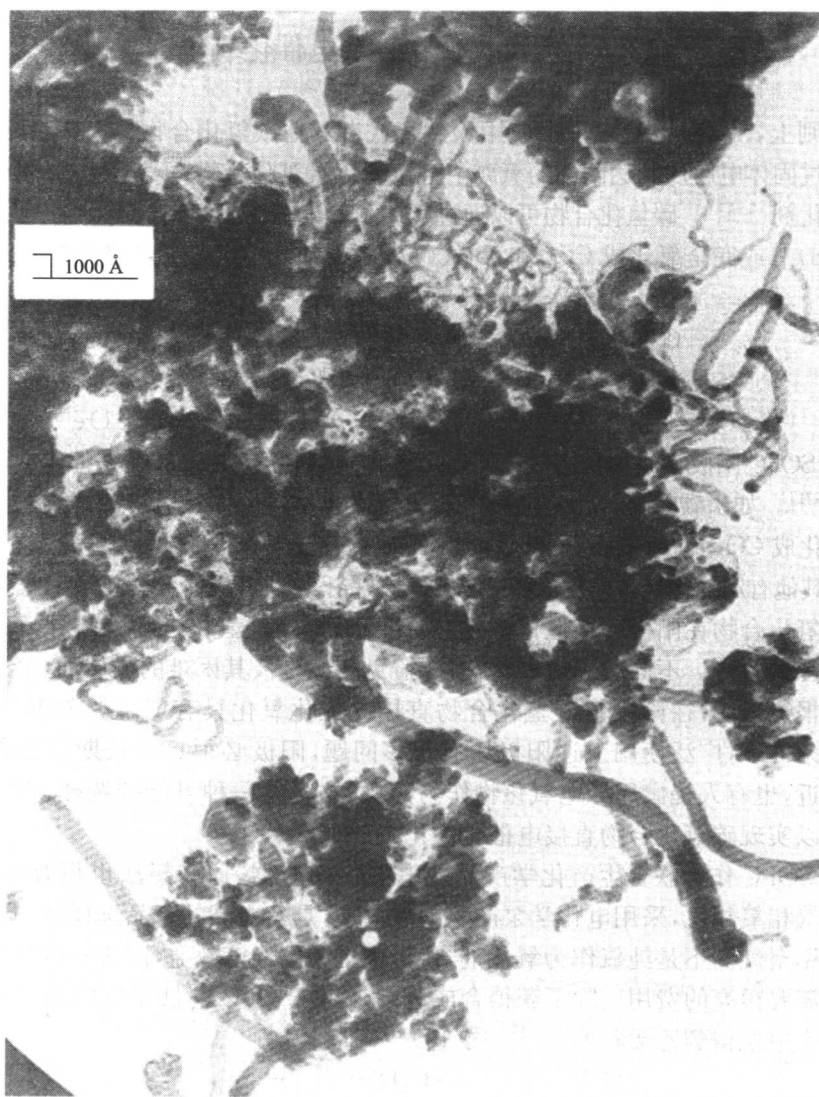


图 12.14 镍催化剂上生长的丝状炭的电子微观形貌图

SOFC 重整催化剂和阳极上可能会出现积炭。



无论在内部重整催化剂上,还是在阳极上,或者是燃料进口歧管内,结焦都是一个严重问题,需要尽量避免。因为随着时间的推移,就会造成重整活性的降低,堵塞重整催化剂和阳极上的活性反应位,进而电池性能下降,寿命缩短。极端情况下,炭丝或炭须的生长阻碍燃料供应系统中的气体流动,造成物理阻塞<sup>[3,75]</sup>。对蒸



汽催化剂上的积炭现象已经进行广泛研究<sup>[38~40,75]</sup>。碳氢化合物分解造成的积炭,在重整催化剂的入口或者直接重整的阳极,是非常普遍的,这里几乎没有氢,而且生成炭的反应比去除炭的反应要快得多。

众所周知,长链碳氢化合物活性更高,与甲烷相比更容易积炭<sup>[3,39,75]</sup>。通过碳氢化合物裂解生成对应的烃,然后生成炭质堆积层,进一步脱氢结焦。事实上,是天然气中的长链碳氢化合物造成了天然气为燃料的 SOFC 电池堆的有害积炭,而非甲烷本身。

显然,如果使用瓶装气(丙烷或丁烷)作燃料,积炭和活性降低的问题将变得更加严重,如果以汽油和柴油作燃料,这两个问题就变得尖锐了。为了防止长链碳氢化合物的积炭,常用一个运行在 250~500℃ 的低温前重整装置,来除去燃料中的长链碳氢化合物。在这个温度范围内,可以对长链碳氢化合物进行预重整,就不再有积炭产生<sup>[3]</sup>。

很多研究工作主要集中在研究和表征重整催化剂及 SOFC 阳极上的积炭和结焦问题<sup>[14~16, 24, 26, 38, 39, 75, 76]</sup>,同时也有很多研究致力于确立氧化剂/碳氢化合物的封装,这不会引起一定温度下在重整催化剂和阳极表面的积炭。这些工作集中在对催化剂和阳极形式的研究上,这些将对积炭起到明显抵制作用<sup>[15,16,23,24,26,29,76]</sup>。如果目标是在较低的氧化剂/碳比下运行,来降低成本并且阻止阳极烧结,那么抑制积炭是格外重要的,同时,开发在阳极直接进行电催化氧化碳氢化合物的纯碳氢燃料 SOFC 电池堆,积炭是一个必须克服的障碍。对于镍基催化剂,这通常是通过少量掺杂来实现。用于镍阳极掺杂的元素包括金、铜、钇、钼。研究表明,在低氧化剂/碳氢化合物比例运行的情况下,镍/氧化锆或镍/二氧化铈的阳极掺杂少量的金或钼,能显著提高对积炭的阻碍能力<sup>[16, 24, 26, 28, 29, 76]</sup>。表 12.1 给出了重整温度在 700~900℃ 范围内时,掺杂金的镍/氧化锆阳极上积炭的数量。由此可以清晰地看出,金对于减少积炭的影响。镍/氧化锆阳极加入二氧化铈,也能显著地提高抑制积炭的作用<sup>[30~32, 77]</sup>。为使积炭量最小,通常在工业上应用的镍蒸汽重整催化剂掺入钾<sup>[3, 40]</sup>,当使用较低的氧化剂/碳比的混合燃料时,掺杂少量金的镍催化剂表现出良好的抑制积炭的特性<sup>[28, 78]</sup>。

表 12.1 不同温度下镍/氧化锆阳极掺杂金对积炭量的影响

(反应中甲烷/氧气体积比为 2:1)

反应温度/℃	积炭/a. u.			
	未掺杂镍的阳极	2%(摩尔分数)金	5%(摩尔分数)金	20%(摩尔分数)金掺
		掺杂的镍阳极	掺杂的镍阳极	杂的镍阳极
700	4.3	0.7	0.3	0.0
800	4360.0	90.0	5.9	0.4
850	3500.0	175.0	15.0	1.4
900	440.0	364.0	150.0	46.0

导电氧化物材料也有望成为阳极材料。这种材料的主要优点之一,是在重整条件下,它们具有比镍陶瓷阳极更强的抑制积炭的能力<sup>[67, 70, 74, 79, 80]</sup>。铈、铂和钌在蒸汽重整和碳氢化合物部分氧化中有很好的活性,且不像镍那样容易产生积炭<sup>[3, 39, 75]</sup>。在碳氢化合物分解条件下,由于金属表面出现积炭,使其也容易失去活性,从而阻碍了活性点。跟镍相比,铈和钌的主要缺点是成本太高,使其不宜于做阳极,从本质上决定了在使用时它们要以高度分散的形式出现。尽管有成本高的不足,高度分散的铈、铂和钌催化剂仍然应用在一些催化重整器中,尤其是小型的自热重整器<sup>[3]</sup>。

程控温度氧化技术可以用来确定催化剂和阳极上的积炭量<sup>[15, 16, 24, 26, 76, 81, 82]</sup>。可用这种方法来确定整体运行的安全性,以避免各重整催化剂或者阳极上的积炭,积炭量跟氧化剂/碳的比、氧化剂及运行温度相关<sup>[15, 16, 24, 26, 76]</sup>。而且这种技术是定量的,可以精确地检测催化剂或阳极上的积炭数量,这样就得到炭结焦跟运行时间之间的函数关系。此外,从催化剂中除去积炭的温度,体现了炭跟阳极材料结合的程度,进一步表明了燃料电池运行期间除去积炭的难易程度<sup>[83]</sup>。图 12.15 给出了一个有代表性的程控温度氧化(TPO)实验的结果,此实验发生在阳极重整过程中。该图给出了 900℃条件下,甲烷和水蒸气混合物在阳极重整的过程中,从镍/氧化锆阳极的除去积炭(以  $\text{CO}_2$  形式)的过程。图 12.16 是一个 TPO 光谱,反应是以甲烷/氧气体积比为 2:1 的混合物作燃料,分别在 2%(摩尔分数)掺金的镍/氧化锆阳极和不掺杂的镍/氧化锆阳极(800℃)上进行的。从图中可以清晰地看出掺金能够显著提高抑制积炭的能力<sup>[29]</sup>。

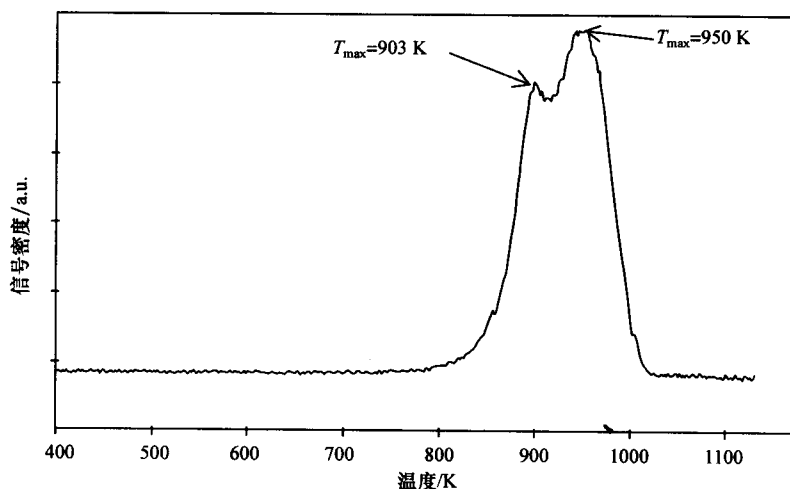


图 12.15 从甲烷/水蒸气混合物在镍/氧化锆阳极重整过程中,获得的典型程控温度氧化曲线(900℃条件下)曲线给出了从镍/氧化锆阳极除炭(以  $\text{CO}_2$ )的过程

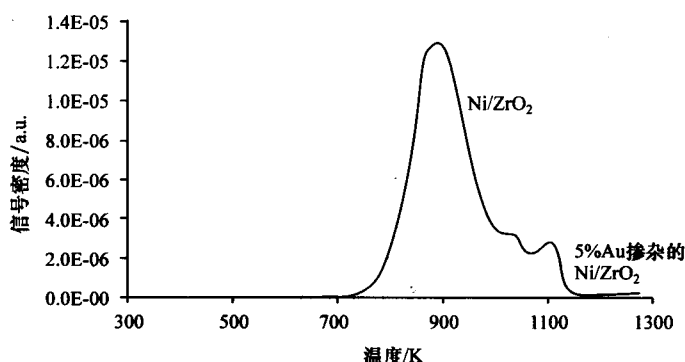


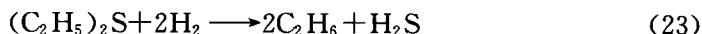
图 12.16 在 5% (摩尔分数) 掺金的镍/氧化锆阳极和不掺金的镍/氧化锆阳极上以甲烷/氧气体积比为 2/1 的混合物作燃料进行的反应的程控温度氧化曲线 (800℃)

## 12.7 耐硫性和除硫

天然气中的含硫化合物杂质,像二甲基硫 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、二乙基硫 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ 、乙硫醇 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HS}$ 、叔丁基硫醇 $(\text{CH}_3)_3\text{CHS}$ 和四氢噻吩 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ ,大约含硫 5ppm,同时在天然气之中也少量存在硫化氢和二氧化碳。虽然 SOFC 电池堆在高温下运行,镍阳极和内部重整催化剂显示了一定的耐硫性<sup>[3,84,85]</sup>,但是在通常情况下,把天然气输入 SOFC 电池堆之前仍要除去其中大部分的硫,以防止阳极和重整催化剂中毒。

如果化合物的含硫量较低,镍对硫的吸收是可逆的,因而燃料气中含有少量的硫是可以接受的,尤其是在较高的运行温度下。因为阳极和重整催化剂耐硫性随着温度升高而增强<sup>[3,84,85]</sup>。通过换用无硫燃料或者在水蒸气中短暂暴露,可以除去任何吸收的硫并且恢复活性。然而,在含硫浓度高的情况下,催化剂或者阳极的硫化是不可逆的<sup>[3]</sup>。

除硫有不同的方法。有高温除硫法(加氢脱硫)<sup>[3,86~88]</sup>,即在相应的碳氢化合物中添加少量氢,使之通过氧化钴支撑的钼或者钴催化剂,在此过程中把有机物转化为硫化氢<sup>[3]</sup>。式(23)是二乙基硫 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ 的转化反应。而硫化氢被氧化锌表面吸收除去[式(24)]。加氢脱硫一般在 350~400℃下进行。



低温除硫催化剂也有所发展,它能在室温下除去有机硫化物和硫化氢<sup>[3]</sup>。

在小型 SOFC 系统中,可以用吸收法除硫,常用的是活性炭和分子筛<sup>[3]</sup>。通过化学浸渗可以显著提高活性炭吸收硫化氢的能力。这种吸收系统通过加热处理可

以恢复活性。然而,将其用于大型 SOFC 系统就不现实了,因为吸收量较大,而且还有活性恢复和硫处理的相关问题<sup>[3]</sup>。

## 12.8 燃料处理的阳极材料

镍金属陶瓷阳极中的氧化锆成分的作用,本质上跟负载型金属催化剂中的载体相似,因此会影响阳极的催化性能。目前,人们对于镍基阳极的催化性能、改变和优化它们的组分很有兴趣<sup>[15,16,23,24,26,29,89,90]</sup>,尤其是,避免 SOFC 电池堆的直接内部重整过程中的积炭,以及碳氢化合物过高的重整活性。人们致力于研究如何在较低的氧化剂/碳比下更好的抑制积炭,因为高蒸汽含量会导致镍阳极颗粒烧结增加<sup>[3,33~36]</sup>,并且增加了成本和系统复杂性。同样,对于必须要除去硫分的燃料和需要频繁再生或更换脱硫装置的除硫剂来说,迫切需要研发具有较好耐硫性的阳极,这样就不需要复杂的除硫系统。

高温运行时,镍金属陶瓷阳极具有相当好的甲烷重整动力学条件<sup>[3,20,21]</sup>。研究发现,不同的镍金属阳极的重整活性有很大不同<sup>[3,24,26,76,91,92]</sup>。

在氧化锆和氧化铈-氧化钪电解质基 SOFC 堆中,很多研究者都研究了镍/氧化铈金属陶瓷阳极。氧化铈电解质基 SOFC 堆在 500℃ 低温下运行时,镍/氧化铈金属陶瓷阳极表现出了良好性能。氧化铈加入镍/YSZ 阳极,是为了提高它的电性能和抑制积炭的能力<sup>[30~32,77,93,97]</sup>。虽然钴和钕与镍相比可能具有一定优势,包括耐硫性、更好的重整活性和抗烧结性,虽然已经研发了钴/YSZ 和钕/YSZ 阳极,但是过高的成本限制了其在实际中的应用<sup>[13,98]</sup>。

向镍/氧化锆和镍/氧化铈阳极中掺杂不同的掺杂物,以尝试改变其性能。所研究的掺杂物有钼、金、钕和铪<sup>[16,26~29]</sup>。前文的表 12.1 和图 12.16 表明,金可以显著提高阳极抑制积炭与结焦的能力。

近几年,研究了导电氧化物在氧化和还原条件下的稳定性,以作为可能替代镍的备选阳极材料<sup>[30,67,70,74,79,80]</sup>。原则上,这种氧化物阳极的使用会克服镍金属陶瓷阳极在直接重整 SOFC 堆中的许多相关问题,特别是,积炭、硫中毒与烧结,以及在氧化条件下镍氧化物的形成等。这些氧化物也为直接电催化碳氢化合物氧化提供了可能。已研究的氧化物有基于  $\text{LaMnO}_3$ <sup>[67]</sup>、 $\text{LaCrO}_3$ <sup>[99~102]</sup>、 $\text{SrTiO}_3$ <sup>[102~104]</sup> 等的材料。对于  $\text{LaCrO}_3$ ,使用过的取代物有钙、镱、钛<sup>[101,102]</sup>,比如  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ ;同时,对于  $\text{SrTiO}_3$ ,使用过的取代物有铈、镧,比如  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  和  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.3}$ <sup>[102,104]</sup>。同时,还研究了钛氧化物的掺杂。作为备选的直接甲烷氧化的阳极材料,混合电导氧化物例如氧化铈、氧化钛掺杂的 YSZ<sup>[105,106]</sup> 和氧化钕和氧化钪掺杂的氧化铈<sup>[101,107~111]</sup>也引起了人们的关注,实验表明,在 800~1000℃ 温度范围内是可行的。对钕掺杂的氧化铈阳极的研究表明,钕可以提高催化

活性<sup>[95,112,113]</sup>。

最近的研究提出了一些其他备选的阳极。除了 YSZ,一种是大量掺杂氧化铈的铜基材料<sup>[68,114]</sup>,另一种是将氧化钇掺杂的氧化铈加入镍和 YSZ 中<sup>[69]</sup>;每种都表明碳氢化合物燃料直接电催化氧化是可行的,而不需要加入氧化剂。但是,对阳极的广泛应用来说,问题在于直接碳氢化合物氧化的条件;同时,积炭导致的活性降低,及对于其长期特性的影响,仍待研究。

另外一种正在研究的方法是开发具有还原活性的传质控制的催化剂/阳极,该方法使 SOFC 中重整反应的控制更加严格<sup>[3]</sup>。这种材料的研发将尽可能地减小 SOFC 内的温度梯度,从而减少阳极和电解质材料破裂造成的问题。对于平板结构的 SOFC 堆,即使一个小的温度梯度,也会造成电池部件的破裂。

## 12.9 可再生燃料在 SOFC 电池堆中的应用

SOFC 电池堆可以直接使用生物质气和垃圾填埋气<sup>[9,10]</sup>。生物质气主要成分是甲烷和二氧化碳的混合气,时间和地点的不同,生物气组分也不相同,组分变化是使用的主要障碍,尤其在甲烷含量较低的情况下。传统发电系统不能使用的  $\text{CO}_2$  含量过高的生物质气,而无论其甲烷含量多么低,SOFC 电池堆理论上仍可使用其发电。此外,除了甲烷, $\text{CO}_2$  也是生物质气中的固有成分,原则上 SOFC 系统可以直接使用生物质气,而不需要添加蒸汽或氧气。最近研究表明,在甲烷和  $\text{CO}_2$  成分含量变化较大时[式(9)],SOFC 电池堆仍可使用生物质气<sup>[9,10]</sup>。

图 12.17 给出了运行在  $850^\circ\text{C}$  时小型管状 SOFC 输出功率与生物质气内甲烷含

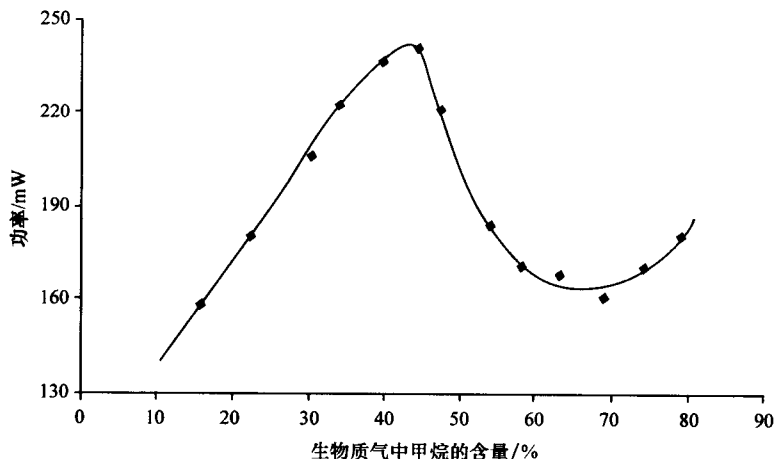


图 12.17 运行在  $850^\circ\text{C}$  时小型管状 SOFC 输出功率与生物质气内甲烷含量的关系

量的函数关系。图 12.18 给出了一个相同的但没带负载的 SOFC 排出的气体组分, 这说明生物质气中的  $\text{CO}_2$  对甲烷进行了内部干法重整。当甲烷含量最低时, 仍然有功率输出。因此, 当甲烷含量低至传统热机不能工作的含量时(约 45%), SOFC 仍可使用低质生物质气发电, 而目前这种生物质气作为废气简单地排放到大气中, 既浪费又有害。任何使用生物质气的实际装置, 由于生物质气含硫量高, 在进入 SOFC 电池堆前, 需要采用有效方法除硫, 至少部分除硫。生物质气也含有其他杂质, 比如卤化物, 它们会使阳极或任何重整催化剂中毒, 使得 SOFC 活性下降。

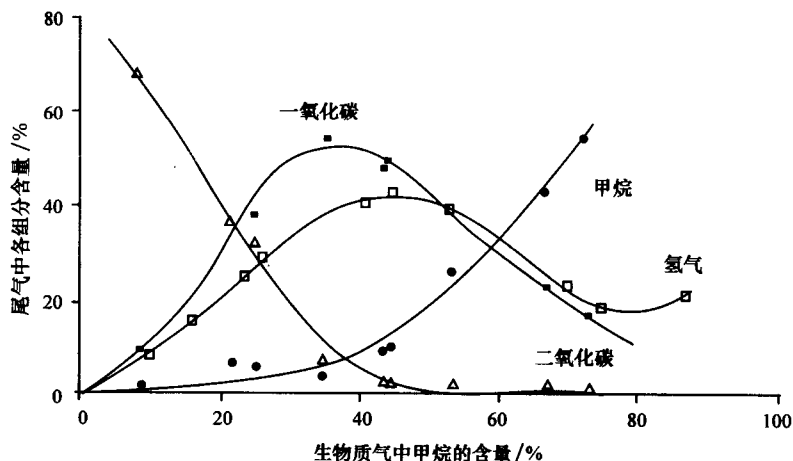


图 12.18 运行在 850℃ 时未带负载小型管状 SOFC 排出的气体组分与生物质气内甲烷含量的函数关系

## 12.10 小 结

提高 SOFC 电池堆的运行温度和使用一氧化碳的能力, 意味着 SOFC 电池堆可以直接使用现有的各种碳氢化合物燃料, 而不需要低温 PEM 燃料电池所必须的单独外部燃料处理器。虽然在有天然气供应设施的地方, 对于小型应用系统, 瓶装气(丙烷/丁烷)有它自己的优势, 但是由于天然气成本低、储量丰富以及具有现成的供应设施, 大部分 SOFC 系统都采用天然气作为燃料。开发在 500℃ 下低温运行的甲烷 SOFC 系统引起了人们广泛的兴趣, 这种 SOFC 也可以用于运输领域和便携式电源。此外, 开发柴油、汽油、煤油燃料的内部重整 SOFC 电池堆也格外引人注目。最近, 生物质气 SOFC 电池堆也初露端倪; 生物质气是一种便宜、现成、正在开发的可再生能源。

在 SOFC 阳极上进行燃料直接重整, 虽然为 SOFC 系统提供了最简单、最经济的方法, 但仍然有一些问题, 这些问题包括镍阳极易于结焦导致活性下降和阳极

镍颗粒烧结,以及由于天然气重整的强吸热引起电池上出现大的温度梯度。

目前正在研发一些小型的 SOFC 装置,这些装置用氧气而不是蒸汽作为氧化剂,采用部分氧化将碳氢化合物燃料转化成合成气。在系统成本和小型、独立、偏远地区应用的便利性方面,这些装置具有明显的优势。在获得高选择性合成气而不是燃烧产物方面,催化部分氧化与蒸汽重整相比更加困难,同时还要求避免积炭。目前正在研发在内部重整 SOFC 电池堆中甲烷转化的自热重整,这种重整是将放热的部分氧化和吸热的蒸汽重整结合在一起,由于部分氧化不需要任何外部热源,与仅仅基于蒸汽重整的系统相比,提供了快速启动的可能。

当前,人们正在研发燃料供应中的低氧化剂/碳比条件下能够抑制的积炭阳极。目前研究表明,掺杂镍的金属陶瓷阳极和某些导电氧化物材料也有很好的前景。对于将氧气和少量蒸汽同时加入燃料的 SOFC 电池堆来说,这种阳极的研发非常重要。而且,研发这种直接使用现有碳氢化合物燃料而不用同时加入氧化剂(这是 SOFC 电池堆发展的最终目标)的阳极 SOFC 电池堆已经有了很大的进展,并取得了一些令人振奋的成果。

#### 参 考 文 献

- [1] D. Hart, *Chem. Ind.* (1998) 344.
- [2] A. C. Lloyd, *Scientific American*, **281** (1999) 64.
- [3] A. L. Dicks, *J. Power Sources*, **61** (1996) 113.
- [4] C. M. Finnerty, J. Staniforth and K. Kendall, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 151.
- [5] A. Tatemi, S. Wang, T. Ishihara, H. Nishiguchi, and Y. Takita, in *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2003-7, 2003, pp. 1260.
- [6] B. C. H. Steele and A. Heinzl, *Nature*, **414** (2001) 345.
- [7] J. M. Ralph, A. C. Schoeler and M. Krumpelt, *J. Materials Sci.*, **36** (2001) 1161.
- [8] R. Doshi, V. L. Richards, J. D. Carter, X. P. Wang and M. Krumpelt, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1273.
- [9] J. Staniforth and R. M. Ormerod, *Green Chemistry*, **3** (2001) G61.
- [10] J. Staniforth and R. M. Ormerod, *Catalysis Letters*, **81** (2002) 19.
- [11] J. Huang and R. J. Crookes, *Fuel*, **77** (1998) 1793.
- [12] J. Staniforth and K. Kendall, *J. Power Sources*, **86** (2000) 401.
- [13] R. M. Ormerod, *Chem. Soc. Reviews*, **32** (2003) 17.
- [14] R. H. Cunningham, C. M. Finnerty and R. M. Ormerod, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV97-40,

- 1997, pp. 973.
- [15] C. M. Finnerty, N. J. Coe, R. H. Cunningham and R. M. Ormerod, *Catalysis Today*, **46** (1998) 137.
- [16] R. M. Ormerod, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **122** (1999) 35, and refs. therein.
- [17] J. R. Rostrup-Nielsen and L. J. Christiansen, *Applied Catalysis A: General*, **126** (1995) 381.
- [18] W. Lehnert, J. Meusinger, E. Riensche and U. Stimming, in *Proceedings of the 2nd European SOFC Forum*, ed. B. Thorstensen, Switzerland, 1996, pp. 143.
- [19] E. Achenbach, *J. Power Sources*, **49** (1994) 333.
- [20] A. L. Lee, R. F. Zabransky and W. J. Huber, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29** (1990) 766.
- [21] E. Achenbach and E. Riensche, *J. Power Sources*, **52** (1994) 283.
- [22] S. H. Clarke, A. L. Dicks, K. Pointon, T. A. Smith and A. Swann, *Catalysis Today*, **38** (1997) 411.
- [23] C. M. Finnerty, R. H. Cunningham and R. M. Ormerod, in *Proceedings of the 3rd European SOFC Forum*, ed. P. Stevens, Switzerland, 1998, pp. 217.
- [24] C. M. Finnerty, R. H. Cunningham and R. M. Ormerod, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 568.
- [25] M. A. Pena, J. P. Gomez and J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis A: General*, **144** (1996) 7.
- [26] C. M. Finnerty and R. M. Ormerod, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 583.
- [27] N. J. Coe, R. H. Cunningham and R. M. Ormerod, in *Proceedings of the 3rd European SOFC Forum*, ed. P. Stevens, Switzerland, 1998, pp. 39.
- [28] A. L. Hopkin and R. M. Ormerod, in preparation.
- [29] I. A. Proctor, A. L. Hopkin and R. M. Ormerod, *Ionics*, (2003), in press.
- [30] M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, *Solid State Ionics*, **129** (2000) 63.
- [31] T. Tsai and S. A. Barnett, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1696.
- [32] V. D. Belyaev, T. I. Politova, O. A. Marina and V. A. Sobyenin, *Appl. Catal. A: General*, **133** (1995) 47.
- [33] D. Simwonis, F. Tietz and D. Stöver, *Solid State Ionics*, **132** (2000) 241.
- [34] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata, *Solid State Ionics*, **40/41** (1990) 402.
- [35] B. de Boer, M. Gonzales, H. J. M. Bouwmeester and H. Verweij, *Solid State Ionics*, **127** (2000) 269.
- [36] G. J. M. Janssen, J. P. de Jong and J. P. P. Huijsmans, in *Proceedings of the 2nd European SOFC Forum*, ed. B. Thorstensen, Switzerland, 1996, pp. 163.
- [37] P. Aguiar, E. Ramirez-Cabrera, A. Atkinson, L. S. Kershenbaum and D. Chadwick, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ,



- PV2001-16, 2001, pp. 703.
- [38] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill, New York, 1991.
- [39] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalysis Today*, **18** (1993) 305.
- [40] D. E. Ridler and M. V. Twigg, in *Catalyst Handbook*, ed. M. V. Twigg, Manson, London, Ch. 5, 1996.
- [41] J. R. Rostrup-Nielsen, in *Catalytic Steam Reforming*, Catalysis, Science and Engineering, ed. J. R. Anderson and M. Boudart, Springer, Berlin, Vol. 5, 1984.
- [42] H. M. Swann, V. C. H. Kroll, G. A. Martin and C. Mirodatos, *Catalysis Today*, **21** (1994) 571.
- [43] P. D. F. Vernon, M. L. H. Green, A. K. Cheetham and A. T. Ashcroft, *Catalysis Today*, **13** (1992) 417.
- [44] V. R. Choudhary and A. M. Rajput, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996) 3934.
- [45] G. Xu, K. Shi, Y. Gao, H. Xu and Y. Wei, *J. Mol. Catalysis A*, **147** (1999) 47.
- [46] D. Duprez, M. C. Demichali, P. Marecot, J. Barbier, O. A. Ferretti and E. N. Ponzi, *J. Catalysis*, **124** (1990) 324.
- [47] A. M. Gadalla and M. E. Sommer, *Chem. Eng. Sci.*, **44** (1989) 2825.
- [48] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green and P. D. F. Vernon, *Nature*, **352** (1991) 225.
- [49] R. H. Cunningham and R. M. Ormerod, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 507.
- [50] M. Pastula, J. Devitt, R. Boersma and D. Ghosh, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 180.
- [51] E. Batawi, U. Weissen, A. Schuler, M. Keller and C. Voisard, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 140.
- [52] M. Prettre, C. Eichner and M. Perrin, *Trans. Faraday Soc.*, **43** (1946) 335.
- [53] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C. P. Grey, A. J. Murrell and P. D. F. Vernon, *Nature*, **344** (1990) 319.
- [54] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas and J. H. Lunsford, *J. Catalysis*, **132** (1991) 117.
- [55] Y. Boucouvalas, Z. Zhang and X. E. Verykios, *Catalysis Letts.*, **40** (1996) 189.
- [56] D. A. Hickman and L. D. Schmidt, *Science*, **259** (1993) 343.
- [57] Y. H. Hu and E. Ruckenstein, *J. Catalysis*, **158** (1996) 260.
- [58] S. C. Tsang, J. B. Claridge and M. L. H. Green, *Catalysis Today*, **23** (1995) 3.
- [59] S. S. Bharadwaj and L. D. Schmidt, *J. Catalysis*, **146** (1994) 11.
- [60] C. T. Au and H. Y. Wang, *Catalysis Letts.*, **41** (1996) 159.
- [61] V. A. Tsipouriari, Z. Zhang and X. E. Verykios, *J. Catalysis*, **179** (1998) 283.
- [62] K. H. Hofstad, O. A. Rokstad and A. Holmen, *Catalysis Letts.*, **36** (1996) 25.
- [63] S. C. Tsang, J. B. Claridge and M. L. H. Green, *Catalysis Today*, **23** (1995) 3.
- [64] A. M. Diskin, R. H. Cunningham and R. M. Ormerod, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **122** (1999) 393.

- [65] Y. L. Sandler, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 1378.
- [66] K. Otsuka, S. Yokoyama and A. Morikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **57** (1984) 3286.
- [67] B. C. H. Steele, I. Kelly, H. Middleton and E. Rudkin, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 1547.
- [68] E. P. Murray and T. Tsai, *Nature*, **400** (1999) 649.
- [69] S. Park, R. Craciun, V. Radu and R. J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 3603.
- [70] E. S. Putna, J. Stubenrauch, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *Langmuir*, **11** (1995) 4832.
- [71] J. T. S. Irvine, D. P. Fagg, J. Labrincha and F. M. B. Marques, *Catalysis Today*, **38** (1997) 467.
- [72] V. V. Galvita, V. D. Belyaev, V. N. Parmon and V. A. Sobyanin, *Catalysis Letters*, **39** (1996) 209.
- [73] V. A. Sobyanin, V. D. Belyaev and V. V. Galvita, *Catalysis Today*, **42** (1998) 337.
- [74] P. Han and W. L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 4235.
- [75] C. H. Bartholomew, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24** (1982) 67.
- [76] C. M. Finnerty and R. M. Ormerod, *J. Power Sources*, **86** (2000) 390.
- [77] J. Staniforth and K. Kendall, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 603.
- [78] F. Besenbacher, I. Chorkendorf, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbrook, J. K. Nørskov and I. Stensgaard, *Science*, **279** (1998) 193.
- [79] O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl and M. Mogensen, *Solid State Ionics*, **123** (1999) 199.
- [80] P. Tsiakaras, P. C. Athanasiou, G. Marnellos, M. Stoukides, J. E. ten Elshof and H. J. M. Bouwmeester, *Applied Catalysis A: General*, **169** (1998) 249.
- [81] C. M. Finnerty, R. H. Cunningham, K. Kendall and R. M. Ormerod, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1998) 915.
- [82] C. M. Finnerty, R. H. Cunningham and R. M. Ormerod, *Catalysis Letters*, **66** (2000) 221.
- [83] N. J. Coe, R. H. Cunningham and R. M. Ormerod, *Catalysis Letters*, **49** (1997) 189.
- [84] K. Kinoshita, F. R. McLarnon and E. J. Cairns, *Fuel Cells, A Handbook*, DOE/METC-88/6096, (1998).
- [85] L. A. Shockling and P. Reichner, in *Fuel Cells*, eds. R. E. White and A. J. Appleby, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV89-14, 1989, pp. 106.
- [86] H. Topsøe, B. S. Clausen and F. E. Massoth, in *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer Verlag, Berlin, 1996.
- [87] V. H. J. de Beer, T. H. M. van Sint Fiet, G. H. A. M. van der Steen, A. C. Zwaga and G. C. A. Schuit, *J. Catalysis*, **35** (1974) 297.
- [88] K. Foger and B. Godfrey, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 167.

- [89] A. S. Carrillo, T. Tagawa and S. Goto, *Mat. Res. Bull.*, **36** (2001) 1017.
- [90] A. L. Sauvet and J. Fouletier, *J. Power Sources*, **101** (2001) 259.
- [91] C. A.-H. Chung, N. J. E. Adkins and R. M. Ormerod, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, 693.
- [92] S. J. A. Livermore, J. W. Cotton and R. M. Ormerod, *J. Power Sources*, **86** (2000) 411.
- [93] H. Uchida, H. Suzuki and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 615.
- [94] B. C. H. Steele, P. H. Middleton and R. A. Rudkin, *Solid State Ionics*, **40-41** (1990) 388.
- [95] M. Watanabe, H. Uchida, M. Shibata, N. Mochizuki and K. Amikura, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 342.
- [96] M. B. Joerger and L. J. Gauckler, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 662.
- [97] M. B. Joerger, C. M. Kleinlogel, D. Perednis and L. J. Gauckler, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 489.
- [98] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 563.
- [99] P. Vernoux, J. Guindet and M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3487.
- [100] P. Vernoux, *Ionics*, **3** (1997) 270.
- [101] A. L. Sauvet, J. Guindet and J. Fouletier, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 567.
- [102] G. Pudmich, W. Jungen and F. Tietz, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 577.
- [103] J. T. S. Irvine, P. R. Slater, A. Kaiser, J. L. Bradley, P. Holtappels and M. Mogensen, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 471.
- [104] C. M. Reich, A. Kaiser and J. T. S. Irvine, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 517.
- [105] A. Kelaidopoulou, A. Siddle, A. L. Dicks, A. Kaiser and J. T. S. Irvine, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 537.
- [106] A. Kaiser, A. J. Feighery and J. T. S. Irvine, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 541.
- [107] M. Mogensen, T. Lindegaard, U. R. Hansen and G. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2122.
- [108] O. A. Marina and M. Mogensen, *Applied Catalysis A: General*, **189** (1999) 117.
- [109] E. Ramirez-Cabrera, A. Atkinson and D. Chadwick, in *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A. J. McEvoy, Switzerland, 2000, pp. 49.

- 
- [110] E. Ramirez-Cabrera, A. Atkinson and D. Chadwick, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 825.
  - [111] O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl and M. Mogensen, *Solid State Ionics*, **123** (1999) 199.
  - [112] M. Watanabe, H. Uchida, M. Shibata, N. Mochizuki and K. Amikura, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 342.
  - [113] H. Uchida, M. Sugimoto and M. Watanabe, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, pp. 653.
  - [114] S. D. Park, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *Nature*, **404** (2000) 265.

## 第 13 章 系统与应用

Rob J. F. van Gerwen

### 13.1 引言

SOFC 发电技术目前还没有进入有成本效率的商业应用阶段,目前与固体氧化物电解质技术联系最为密切的商业应用是氧传感器,已广泛应用于汽车尾气排放的控制;氧传感器实际上是基于氧化钇稳定氧化锆电解质的单电池,对应汽车尾气中氧的浓度,它相应地输出一个很小的电压。类似的氧传感器也用于食品、冶金和燃烧等工业,在这些工业中氧浓度的测量是非常重要的。

不同功率的 SOFC 系统有大量不同的潜在市场。如图 13.1 所示,在约 1~10W 的低功率等级中,小型 SOFC 装置用于边远地区替代电池,在那里,电池的更换或充电成本很高,但是燃料电池的燃料是现成的,目前这些市场被热电所占,例如管线和气网<sup>[1]</sup>。在稍微高一点的功率水平上(从大约 100W~1kW),SOFC 电源可用于军事领域、部队携带的通讯和武器的电源要求质量轻,便于携

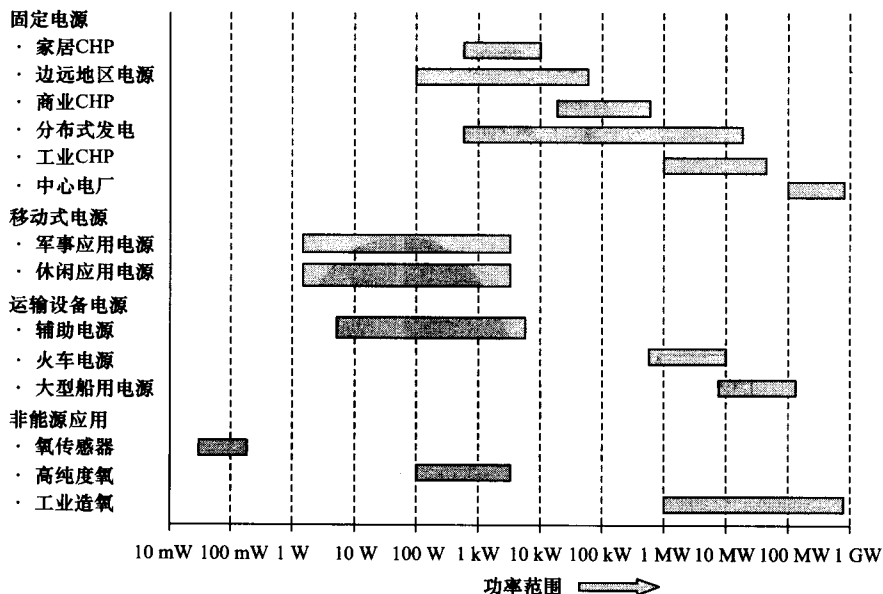


图 13.1 SOFC 系统的潜在应用

带;而目前普通电池的质量大、寿命短。类似的产品也用在如游艇、野营等休闲领域,作为导航系统、计算机和电话的电源。在军事应用上,电源的成本可能高达每千瓦 3 万美元;实验室或呼吸用的高纯氧的制备是 SOFC 的另外一个高端的技术市场。大型 SOFC 可用于化学工业(合成气的生产)、冶金工业的制氧和煤气化。

1~10kW 的 SOFC 系统,主要用于家居供电,或运输车辆的辅助电源装置,大量的示范项目证明了这一概念的可行性,这些 SOFC 系统的成本在每千瓦 400~1000 美元之间,在全球范围内,这种 SOFC 系统有非常大的潜在市场,一旦技术和经济指标能达到要求,每年约有数千亿美元的市场。SOFC 最大的目标市场是分布式发电和热电联供领域,目前这部分市场是由像柴油机和小型燃气涡轮机这样的内燃机所占有,它们的输出功率为 10kW 到几兆瓦;要使得市场能够接受,能与柴油机竞争,虽然柴油机成本相对较低但对环境有害,SOFC 系统必须运行可靠,维修少。在功率范围超过 1MW 时,SOFC 可以增大现有的涡轮机电厂的效率,减少污染物排放。与燃气涡轮机组合,大型 SOFC 发电系统燃料转化为电的效率可达到 70% 以上。对于任何新技术,根据早期市场和主流市场的特点,在初期必须先确定合适的应用领域,实现成功示范,这对于 SOFC 的商业化是非常重要的。Moore<sup>[2]</sup>论述了这两种市场之间鸿沟的概念,早期的市场是由对技术狂热和那些看到这一市场开发前景的人们所形成,这一市场相对很小而且很快饱和,在鸿沟的另一边是主流市场,在主流市场上实用主义者只希望在有竞争力的价格基础上能得到可靠的系统,他们并不关心是否有美好的未来;因此确定适合的 SOFC 应用领域,展示出系统的可靠性和寿命,降低系统成本,这对于说服实用主义者来购买

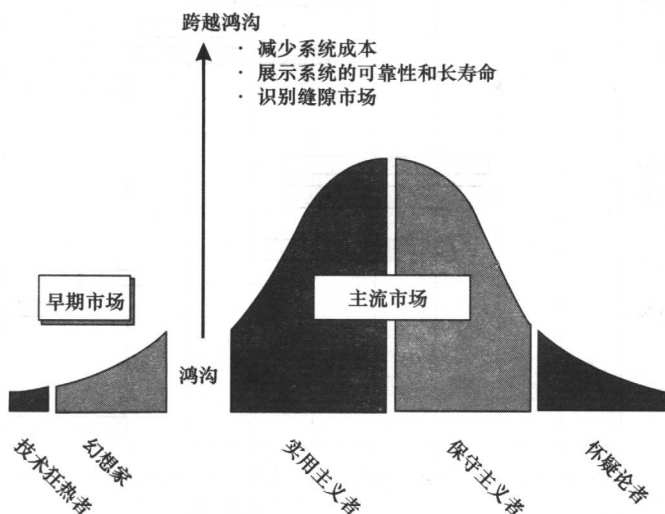


图 13.2 SOFC 跨越早期市场和主流市场鸿沟所面临的主要技术挑战

是至关重要的,如何进入主流市场,跨越这一鸿沟(图 13.2)是燃料电池技术目前面临的主要挑战。

本章首先讨论能源市场的趋势,这种趋势推动了 SOFC 技术应用于发电的不同领域,然后对 SOFC 和内燃机发电进行了比较,而且对 SOFC 系统潜在的应用领域也进行了详细的探讨,最后通过 SOFC 系统的实例和示范对 SOFC 系统的设计和性能进行了分析。

### 13.2 能源市场的趋势和 SOFC 的适应性

目前,能源市场有 3 种主导趋势:能源市场自由化、环境意识加强和分布式发电。电力市场的自由化导致了电力价格不可预测。发电容量不足,或者只是表面上的不足都会导致电价上升,2000 年的美国加利福尼亚的电价就是个例子;装机容量过剩则会导致电价下降,同一年在欧洲由于装机容量过剩而导致了电价下降。欧洲国家的工业电价在 1995 到 2000 年期间下降超过了 30%<sup>[3]</sup>。这就导致了很多热电联供项目在经济上变得不可行,特别是那些带有热负载的项目,这就意味着系统按规模的大小先以满足热负荷为原则,再将过剩的电卖给电网。在夜间提供给电网的电价几乎还没有大电厂燃料的成本高,不够支付现场的燃料成本,结果德国和荷兰热电联供系统提供给电网每千瓦时的电能,能得到 0.6~2.6 美分的补贴。

电力工业对环境的影响非常大,化石燃料的使用是诸如颗粒物(PM)、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )、硫化物( $\text{SO}_x$ )和未燃烧的一氧化碳这类受控污染物、 $\text{CO}_2$  及碳氢化合物(HC)的主要排放源。在局部地区和全球范围内,这些排放物对环境 and 健康都是有害的。为了减少污染物的排放,最理想的选择是减少全球化石燃料的使用量,但是在可预见的将来,这一措施并不可行。美国能源部<sup>[3]</sup>预计,从 1999 到 2020 年全球能源消耗将增加 60% 达到  $6.5 \times 10^{14}$  MJ,其中电力消耗将增长 66% 达到  $22 \times 10^{12}$  kW·h。为了减少二氧化碳和受控污染物的排放,太阳能、风能再生能源的利用是另外一种合适的选择,虽然再生能源利用的增长预计将超过 50%,但它在整个能源消耗中的份额将从现在的 9% 下降到不足 8%,所以减少全球的能源消耗和增加再生能源在整个能源中的份额看来都不现实;另外一种可行的选择就是使用清洁高效的热电联供化石燃料发电,减少了二氧化碳排放<sup>[3,4]</sup>。

能源市场自由化的另一个结果是电网的电力和天然气已经成为商品,客户可以自由地从他们想要买的地方买到天然气和电,他们分别支付发电和配送电的费用,在电力市场自由化以前,电力通过电网传输的成本或多或少地被包括在电价中,目前与坑口电厂投资项目相比,对电网的投资已经得到加强。对于选择现场发电还是由电网供电,供电的可靠性是一个决定因素。

不从电网买电,而采用分布式发电和现场发电将影响着电力市场,实现分布式发电的因素包括<sup>[5]</sup>:

(1) 供电的可靠性。像计算机中心、邮政配送设施、信用卡处理器和从工艺上讲启动和停机成本高的工业,都是可靠的分布式发电的潜在用户。电网的可靠性是三到四个九(99.9%~99.99%),意味着每年供电中断时间在1~9h范围;SOFC分布发电的可靠性是五到六个九,这就意味着每年的供电中断时间为30s到5min。而计算机中心这样的数字电源要求的可靠性是九到十个九,也就是每年的供电中断时间在3~30ms内<sup>[6]</sup>。

(2) 供电的质量。一些工业如芯片制造业在电源的质量上对扰动非常敏感,解决这一问题的一种方法就是在现场使用燃料电池,生产高质量的电力。

(3) 无电网。在一些无电网的地区,必然会考虑现场发电。

(4) 太阳能和风力发电。容易接入电网同时可以减少对环境的影响,太阳能和风力发电也是分布式电源。

SOFC系统非常符合能源市场的这些趋势,虽然市场的自由开放意味着电价的不确定因素更多,但系统的高效率降低了发电的边际成本,使其更易于与电网竞争。SOFC的环境效益是明显的,非常适合于清洁高效的化石燃料热电联供和减少二氧化碳排放这种趋势。尽管它的前景非常乐观,但SOFC系统的可靠性还有待验证。先进的电力电子技术的应用,使得SOFC的供电质量相当高,简而言之,从技术角度来看,相对于当前电力市场的这种趋势,SOFC系统非常有前景。无论如何与其他现有的发电技术相比,它的成本竞争力仍然是主要的问题。下一节将讨论这个问题。

### 13.3 发电系统的竞争和SOFC的应用

图13.3给出了不同规模发电系统的电效率。燃料电池的优势在于它有很高的电效率,即便是小系统也是如此。燃料电池/涡轮机混合系统提供了最高的电效率。

表13.1给出了SOFC主要竞争对象的详细数据,对于内燃机和燃气涡轮机来说,它的成本范围很大,系统越大,成本越低,反之亦然。同样,效率也是如此。表13.1并没有给出一氧化碳和碳氢化合物的排放量,仅仅给出了氮氧化物的排放量。

从发电成本的角度来考虑,燃气涡轮机/蒸汽轮机组系统是大型的SOFC/涡轮机混合系统的主要竞争对手,因为前者特别是投资和维护成本低,可以得到成本非常低的电力[约2.5美分/(kW·h)],通常把这—个价格当作电网电力的参考价格。柴油机这样的内燃机和燃气涡轮机虽然发电效率低、排放量大和维护成本



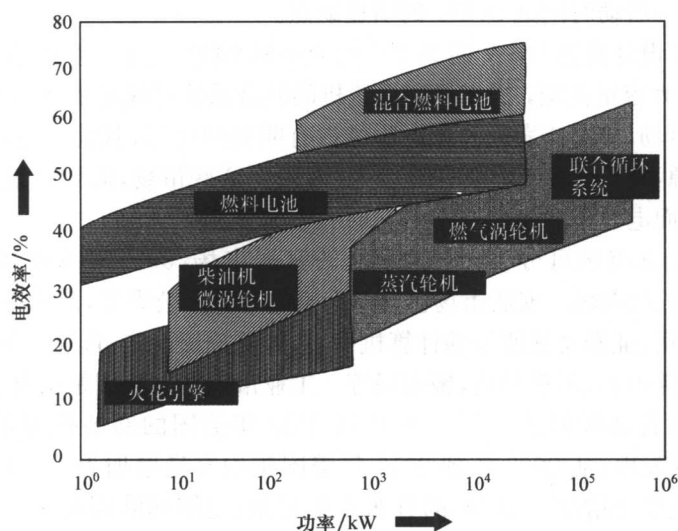


图 13.3 不同规模的传统发电和燃料电池发电系统的电效率

高,但安装成本是非常具有吸引力的。微型涡轮机仍然在研发中,它们的功率范围可能延伸到传统燃气涡轮机的功率范围内。预期微型涡轮机的成本实际上可降到 500 美元/kW 的范围<sup>[12]</sup>,这就对内燃机提出了严重的挑战。与 SOFC 系统相比,微型内燃机、涡轮机和传统的燃气涡轮机明显的优点是启动时间短;尽管在部分负载时它的电效率下降很大,而 SOFC 在部分负载时效率却增大了,但动力学的性能(控制范围和控制速度)要比 SOFC 系统的好。

表 13.1 传统的天然气原料发电系统优势比较<sup>[7~11]</sup>

	微涡轮机	内燃机	燃气涡轮机	联合系统
功率范围	25~100kW	25kW~5MW	3~100MW	>10MW
电效率/%	26~33	20~40	30~42	50~58
寿命/年	>10	15~20	15~20	15~25
NO <sub>x</sub> 排放/(g/GJ)	20~50	100~150	20~50	15~35
投资成本/(美元/kW)	1000~2000	500~1200	500~1100	400~600
维修和运行成本/[美分/(kW·h)]	1.0~2.0	1.0~1.5	0.3~0.6	0.2~0.3
技术成熟度	发展中	成熟	成熟	成熟

在电效率、部分负载效率和排放方面,SOFC/涡轮机混合系统比传统的燃烧系统要好,成熟 SOFC 系统的可靠性和维护成本都将可以与燃气涡轮机系统相媲美,而且优于内燃机。在控制速度、控制范围、投资成本和寿命方面,SOFC 系统的特性也得到充分的认可,但在某些应用市场,例如不间断电源市场和运输市场的辅

助电源,较长的启动时间是 SOFC 的明显缺点。

目前正在设计高达 1MW 的 SOFC 的原型机系统<sup>[13]</sup>,下一步将达到 20MW 的规模<sup>[14,15]</sup>;在大容量范围,内燃机和涡轮机的联合系统可能是最强的竞争对手,但在小容量的市场,分布式发电和热电联供占有明显的优势;其他市场,如不间断电源和调峰电源,SOFC 系统则没有吸引力,因为在这些市场,需要系统的启动时间短和投资小,而电效率和排放并不是它们的考虑重点。

分布式发电市场可分为:1~10kW 的家居市场,50~500kW 的商用市场,1~20MW 的工业市场。家居市场包括单个家庭和整座公寓等,商用市场包括金融机构、保险公司、证券交易所等的计算机中心,医院护理设施,百货商场,连锁餐厅,机场,交通指挥中心,军事基地,警察局等。工业市场典型应用是微电子工业,它是分布式发电的首选领域之一<sup>[12]</sup>。预计到 2010 年美国的新装机容量中,至少有 20% 是分布式发电;从 2000 年到 2010 年美国年均容量增加为 10.5GW<sup>[16]</sup>,这就意味着每年至少要增加 2.1GW 的分布发电容量;这期间欧洲每年平均增加的装机容量为 7.5GW,假定分布式发电的比例也是 20%,结果每年分布式发电将有 1.5GW 的潜在市场。

美国整个发电装机容量中,热电联供大约占 7%<sup>[12]</sup>。工业市场(主要是化工、造纸、炼油和冶金业)占已装机热电联供的 90%,商业市场只占另外的 10%;美国热电联供市场的潜力为大约 88GW 的工业热电联供和约 75GW 的商业热电联供。如果每年只开拓 2%~3% 的潜在市场,这就意味着每年热电联供潜力为 3.3~4.8GW。

在 1997 年,欧盟制定了到 2010 年热电联供输出翻一番的目标,从目前占发电比例的 9% 提高到 18%<sup>[19]</sup>。研究表明,悲观的情况下,这一比例根本不会增加。而乐观的情况下,将从 1999 年的 35GW 增加到 2010 年的 135GW,年均增长为 4.2GW。根据这一乐观的预测到 2010 年欧盟基于热电联供的电产量大约达到其总产量的 22%。该结论<sup>[19]</sup>是只有在家居领域创建大的热电联供市场才能实现这一目标。

通常把家居热电联供看作是一个风险相对低的市场(图 13.4<sup>[19]</sup>),部分原因是小型系统开发的时间短,投资水平低,而家居零售电价格相对较高。在一些以乡村为主,电网较弱或不稳定的国家,热电联供将大大增加供电的可靠性,在大多数情况下比升级远程配送电线路要经济。美国 900 家乡村电力联合体虽然仅仅销售了 8% 的电力,但却拥有几乎 50% 的配送电线路<sup>[20]</sup>。这些地区的热电联供市场估计有几百兆瓦<sup>[20]</sup>。

除了这些固定发电的市场外,可预测的移动式电源市场包括船舶、火车、汽车、卡车以及娱乐车辆的辅助电源。在这些应用方面,SOFC 技术的优势是燃料的适应性。

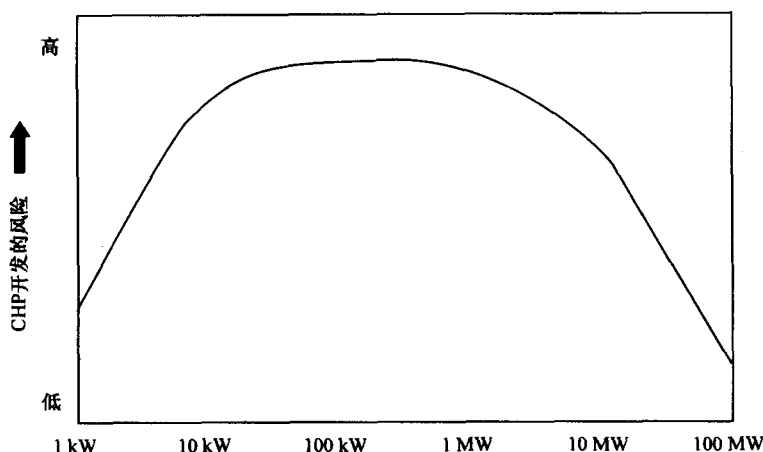


图 13.4 不同规模热电联供发电站开发的风险

### 13.4 SOFC 系统的设计和性能

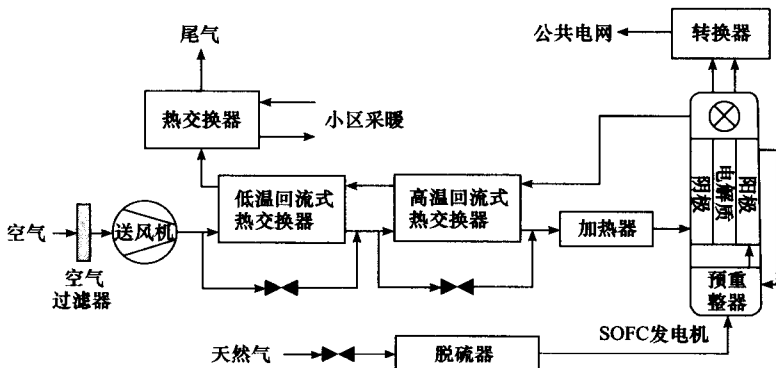
在 SOFC 系统中,燃料和空气进入电池堆,输出的是电、尾气和可能的热水与蒸汽。这些系统包括常压式 SOFC 热电联供系统、加压式 SOFC/涡轮机混合系统、常压式家居 SOFC 系统、常压式辅助电源系统和氧分离系统。SOFC 电池堆和 SOFC 电池系统的差异一般认为在辅助装置(balance of plant, BOP),对于不同的用途,根据系统的大小、运行的压力 and 使用的燃料,辅助装置可以不同。

#### 13.4.1 常压分布式 SOFC 发电系统

图 13.5 给出了常压式 SOFC 系统主要的辅助装置,这是一个由西门子西屋电力公司用管式 SOFC 制造并在荷兰的 Westervoort 示范的 SOFC 系统简图<sup>[21]</sup>。这个系统是将 SOFC 电池堆和用于重整天然气中长链烃的前重整器以及催化燃烧器集成为一体的 SOFC 发电模块。

图 13.5 所示,燃料在进入 SOFC 堆前需要脱硫,任何形态的硫对电池堆都是有害的,它会使镍阳极中毒,降低电池堆的性能。为了避免性能的衰减,必须把含硫量控制在 0.1ppm 以下<sup>[22]</sup>。然而,由燃料中低浓度硫造成的性能损失是可逆过程<sup>[23,24]</sup>。天然气要比液体燃料的含硫量低得多,但通常会在天然气中加入大约 4~5ppm 含硫气味剂<sup>[22,25]</sup>;除去硫化物通常的方法是在催化反应器中用氢气去氢化它们生成硫化氢,在一个含有氧化锌的分离反应器中,当温度高达 450℃ 时吸收硫化氢;在室温下可用活性炭的方法吸附含硫化物。但它的成本要高出

10 倍<sup>[22,26]</sup>。

图 13.5 典型的常压式 SOFC 系统的主要组件<sup>[21]</sup>

燃料中长链烃通常经过蒸汽重整,得到甲烷、一氧化碳和氢气,以免在 SOFC 电池堆上发生积炭。如图 13.5 所示,SOFC 尾气的再循环可以给重整器提供蒸汽,这就使得整个燃气利用率增加。

随着电池堆尾气侧燃料浓度的下降,电池电压也将下降,因此只有一定比例的燃料能转化成电和热。实际上整个燃料的最大利用率在 85%~90% 之间。在高的燃料利用率下,镍可能会在局部被氧化。阳极侧剩余的燃料和阴极侧过剩的空气在催化燃烧器中燃烧。

将尾气导入回流式热交换器加热进入燃料电池的空气,空气进入电池堆前至少要加热到  $500^{\circ}\text{C}$ , 以避免热冲击;热冲击可能彻底损坏电池堆。用一个附加的热交换器生产热水,通过位于两个回流式热交换器之间的热交换器,如图 13.5 所示产生工艺蒸汽而不是热水<sup>①</sup>。

SOFC 电池堆产生的是直流电,通过一个转换器将直流电转换成电网的交流电,目前最新高技术水平的转换器使用的是快速通断的半导体,一般使用两级转换,第一级是一个直流稳压器,将电池堆的电压转换成稳定的直流电压,第二级将直流电转换成电网要求的交流电。大多数转换器在提供电源的同时也产生了无功功率,无功功率或无用功率对于交流电网是普遍存在的。无功功率提供与电压和电流反相的功率通量(能量通量),无功功率通常是由电网中的容性负载和感性负载引起,如电机和日光灯。快速通断的半导体转换器可用来局部平衡电网,维持电网电压。转换器的效率范围一般是  $94\% \sim 98\%$  [22,26,27]。

SOFC 系统其他组件是:

① 原文中如此,但图中并没有画出两个回流热变换器间的附加工业蒸汽热交换器。

- (1) 给系统提供空气的风机(是系统主要的寄生耗电设备);
- (2) 空气过滤器,空气没有必要特别干净,因此普通的空气过滤器就足够了;
- (3) 空气加热器,在 SOFC 发电模块起动过程中或低负荷运行时,对进入电池堆的空气进行辅助加热;
- (4) 远程负载、无功功率控制以及独立电网运行的控制装置和用户接口;
- (5) 启动和故障停机吹扫系统;
- (6) 蒸汽发生器在启动阶段为预重整器提供蒸汽。

对于这种常压式热电联供系统,基于低热值时电效率通常认为最高可达到 45%~50%<sup>[21,26,28]</sup>,而总的热电效率可能达到 85%~90%。

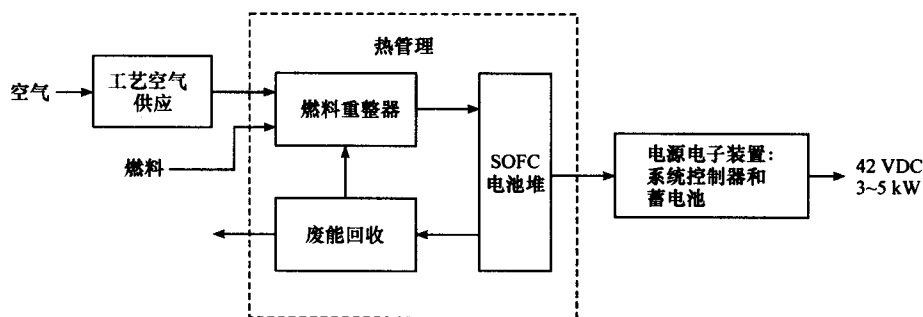
以天然气为燃料的 SOFC 系统,除二氧化碳外其他排放可以忽略,部分原因是因为使用了清洁燃料,系统中的脱硫器除去了天然气中的硫,使得硫化物和颗粒物含量非常低。但其主要原因是:与传统燃烧器相比,SOFC 电池堆的运行温度低得多,这就防止了氮和氧反应生成氮氧化物;因为氮氧反应要在 1000℃ 以上时才能发生。长链烃在电池堆的入口被转化成氢和一氧化碳,剩余的燃料在电池堆的出口处发生催化燃烧,除去所有剩余的一氧化碳。

常压式 SOFC 系统的另一个构思是多级式燃料电池发电,在这个构思中,SOFC 堆分成几级,每级的运行温度和燃料的利用率不同,从理论上讲,燃料的利用率越高,电池堆电压越高。一些文献给出多级 SOFC 系统的效率为 75%~80%<sup>[27,29]</sup>,而其他一些文献则认为与单级电池堆相比,其效率只有很小的提高<sup>[22,26]</sup>。

### 13.4.2 家居、辅助电源和其他常压式 SOFC 系统

家居电源和辅助电源装置也是常压式系统,在 1~10kW 功率范围内,加压系统并不适用,这些系统的结构与上面所描述的常压式系统没有很大的差异。图 13.6 给出了以柴油为燃料,5kW 级辅助电源装置的子系统<sup>[30]</sup>,这种典型的小系统是一个封闭集成的热系统,相对的热损失随着系统的减小和使用来预处理柴油的部分氧化反应燃料重整器而增大。部分氧化重整一般比蒸汽重整的效率低,而且需要一个非常小的反应器。图 13.6 的辅助电源装置也包含一个蓄电池,提供峰值功率并均衡 SOFC 电池堆的负载。全部使用柴油燃料的辅助电源装置(APU)的电效率预期能够达到 30%,而使用天然气燃料的家居燃料电池的电效率则可达 40%。

可以把 SOFC 看成使用合成气的发电机<sup>[31~33]</sup>,一氧化碳和氢的混合物(合成气)是很多化学工艺中的原材料,例如,我们可以用天然气制取氢气、甲醇和其他液态燃料。传统的液化空气分离制氧是合成气生产成本的主要部分(25%~45%),所以,SOFC 技术在电与合成气联产或热电与合成气联产中的应用有非常广阔的前景。

图 13.6 SOFC 辅助电源装置的主要子系统<sup>[30]</sup>

在阳极尾气中分离二氧化碳相对容易,这为碳的整合提供可能,在传统天然气联合循环的电厂中,如果要回收二氧化碳,它的电效率将从 55% 下降到 47%~48%;如果考虑二氧化碳回收,投资成本将会翻倍,因此每千瓦时电的成本大约增加 1 美分。从 SOFC 的阳极尾气分离二氧化碳的损失很低(在投资和电效率两方面)。从加压式 SOFC 和燃气轮机组合的 SOFC 系统中分离回收二氧化碳,几乎没有效率损失,而且得到的压缩二氧化碳可用于其他领域<sup>[34]</sup>。

SOFC 中回收二氧化碳的关键是不需要传统的后燃烧器,取而代之的是用封料将燃料侧与空气侧隔开。阳极尾气在一个特殊的后燃烧段,通过选择透氧性陶瓷膜发生电化学氧化。冷却尾气可以将二氧化碳和水分离(图 13.7)。因此开发一种有效、高温的封接材料和合适的选择性透氧膜,对设计来说是一种挑战。另外的挑战是设计和控制阳极尾气使氧化达到 100%。

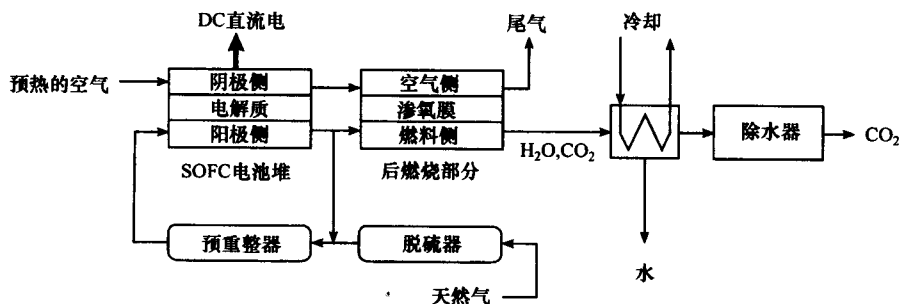


图 13.7 SOFC 捕获二氧化碳的简化配置图

### 13.4.3 加压式 SOFC/涡轮机混合系统

燃气轮机与加压式 SOFC 电池堆的组合,能保证很高的电效率(60%~75%)<sup>[18,27,29,35,36]</sup>,即使在 1MW 的小系统中也是如此,系统中除二氧化碳外几乎

没有有毒的排放物。图 13.8(1)给出一个最简单的燃气涡轮机的结构。空压机将空气压缩到 3~30bar,使燃料和压缩空气(通常是化学计量的 3~4)一起燃烧。涡轮机与发电机和压缩机通过机械连接结合在一起,800~1300℃的尾气在涡轮机内膨胀,膨胀后的尾气温度降低到 250~600℃。涡轮机进气和排气压力比越大,排气温度就越低。对于整个系统的电效率而言,小型涡轮机可达 20%,大型工业涡轮机则可达 35%。

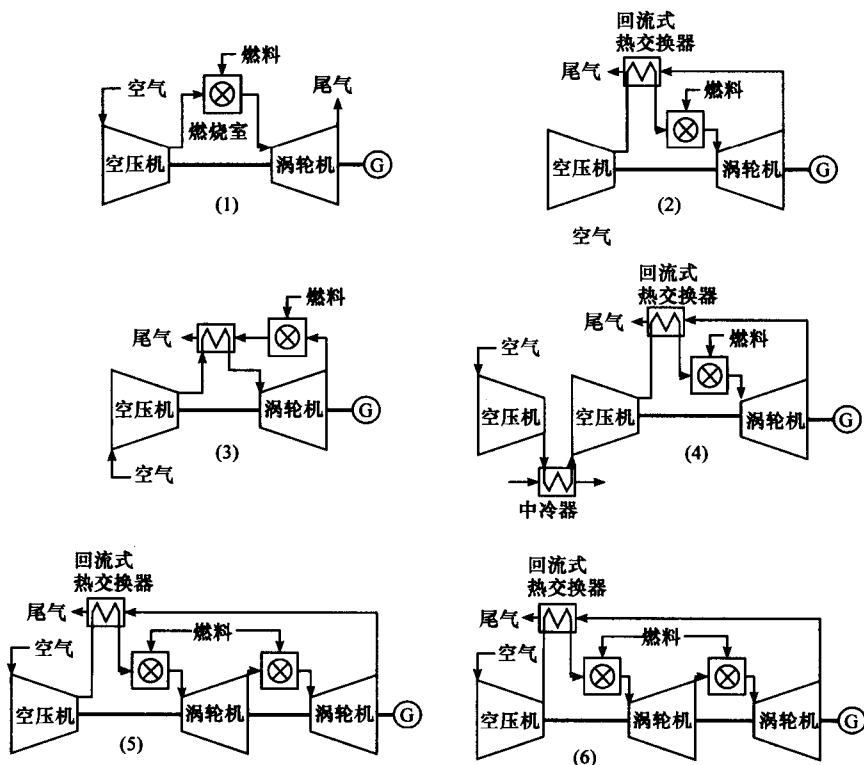


图 13.8 可能的燃气轮机配置<sup>[36,37]</sup>

配置(2)~(6)是一个加压的 SOFC 发电机替代传统的燃烧器的混合系统

图 13.8(2)~(6)给出几种 SOFC/GT 混合系统的结构,从原理上看,就是用 一个加压的 SOFC 发电机取代涡轮机中传统的燃烧室,图 13.8 中不同的构造讨论 如下:

构造 2:使用一个回流式热交换器,减小了加热空气所需的天然气量,因而电 效率可增加到 40%甚至更高。从各方面考虑它都是一个非常昂贵和复杂的系统; 在最大功率时,由于回流式热交换器中的压力损失,系统效率会稍有损失。

构造 3:使用了间接点火涡轮机。它的主要优点是用 SOFC 发电机代替了传

统的燃烧室以后,可以在常压下的运行,避免了使用昂贵的发电机加压系统和较复杂的控制系统。

构造 4:使用了在连续压缩机之间的中间冷却器,由于它是接近理想的等温压缩,从而使得压缩更有效,就意味着这是一种在较高的初期投资和较高的电效率之间的折中方案。

构造 5:在涡轮机一侧通过加热涡轮机之间的尾气来实现理想的等焓膨胀,另外它也是一种在较高初期投资和较高电效率之间的折中方案。

构造 6:为了获得更加灵活的部分负荷性能,使用一个独立的涡轮发电机,通常对于部分负荷效率来说,双轴燃气涡轮机要比单轴燃气涡轮机的高。

为防止热冲击对 SOFC 电池堆的损坏,SOFC 发电机入口处的空气温度不得低于  $500\sim 600^{\circ}\text{C}$  [22,27,36],因此必须使用回流式热交换器。燃气涡轮机进出口压力比的选择也是有要求的,因为压力比高时,排气温度变得太低致使不能将空气加热到  $500^{\circ}\text{C}$ ,压力比必须保证在  $2\sim 4$  的范围,否则需要使用传统的燃烧器辅助加热。没有传统燃烧器辅助加热的 SOFC 电池堆可以提供的电能占整个组合系统总能能的  $65\%\sim 80\%$ 。

SOFC/GT 混合系统的效率取决于系统的大小、使用的结构、是否使用传统燃烧器辅助加热以及所使用的 SOFC 和燃气涡轮机的技术性能,在  $250\text{kW}\sim 1\text{MW}$  的简单 SOFC/GT 系统中,系统效率在  $55\%\sim 60\%$  之间。功率在  $5\sim 10\text{MW}$  带有中间冷却器和独立的 SOFC 发电机再加热系统的 SOFC/GT 系统的效率几乎可达  $85\%\sim 90\%$ 。氮氧化合物的排放主要取决于是否在混合系统中使用传统的燃烧器,但不管在什么情况下,与传统的燃气涡轮机相比,氮氧化合物的排放都是比较低的。

另外一个值得注意的构思是,将一个 SOFC 和一个低温燃料电池(聚合物电解质)组合在一起。基本思路是在 SOFC 电池堆中生成一氧化碳和氢气的混合物(合成气),合成气和蒸汽一起通过一个转移反应器转化成氢气,氢气用作聚合物电解质燃料电池的燃料产生附加的电力。在氢气进入聚合物电解质燃料电池前,必须除去气体中残留一氧化碳,例如使用优先氧化法除去一氧化碳;氢气在温度低于  $100^{\circ}\text{C}$  时转化成电的效率要比在高温 SOFC 中的效率高得多。在  $80^{\circ}\text{C}$  运行温度下,氢燃料电池的最大理论效率是  $93\%$ ,而在  $1000^{\circ}\text{C}$  的运行温度下,效率则仅有  $73\%$  [23]。

#### 13.4.4 系统的控制和动力学

控制 SOFC 系统,主要的控制参数是系统输出电功率,交流输出由连接到 SOFC 电池堆的转换器所决定。燃料的供应由转换器需要的直流功率决定的,转换器直流功率由所需的交流功率决定,这比燃气涡轮机的控制复杂得多。而燃气涡轮机输出功率与燃料流量直接相关,在 SOFC/GT 组合系统中,燃气涡轮发电机



和电池堆两者都输出电功,功率控制非常复杂。由于难以控制负载的突然下降,在负载跟随方面主要风险是在电池堆中残存的未燃烧的氢气和一氧化碳<sup>[35]</sup>。

如果脱离电网独立运行,则需要一个更复杂的控制系统,必须加入频率控制。转换器必须能提供所需的无功功率,特别是在组合系统中使用异步发电机(最常用的发电机),转换器必须为独立于电网的运行提供无功功率;从独立于电网到与电网并联运行,系统必须与电网同步。如果由几个 SOFC 系统支持一个独立的电网,则需要一个负荷分配控制器。

燃料利用率控制与功率控制是密切相关的,在相同的功率等级上可能有不同量级的燃料利用率,如果燃料利用率太低,将会有大量的阳极尾气在后燃烧器内催化燃烧,可能会产生过热和热冲击的问题,如果燃气利用率太高,阳极侧的氧分压也会变得太高,就会导致镍的氧化,彻底损坏镍阳极,这两种影响将燃料利用率限定在了一定的限度范围。对于系统效率来说,存在着一个最佳的燃料利用率;当燃料利用率低时,大部分燃料在后燃烧器内燃烧而没有电化学转化成直流电,降低了效率;在高的燃烧利用率时,电池电压下降,也导致效率下降;通常燃料利用率大约是 85%。

另外一个重要的控制是 SOFC 电池堆的温度控制,理论上讲,存在一个最佳的运行温度,电池堆应该在这一个温度下运行。降低电池堆温度意味着更有利于电池堆中氢的电化学转化,增加电池堆的温度则意味着降低电解质电阻,综合考虑这两种影响才能得到最佳的电池堆温度,较高的电池堆温度也加剧了电池堆的老化,实际应用时应在高的系统效率和更换燃料电池堆成本之间找到一个最经济的折中方案,改变电池堆冷却空气的风量,就控制了电池堆的温度。在低功率时,需要少量的冷却空气,当电池堆效率增加时,冷却空气需求量的减少要比功率增加的比例大得多。因此对小型的 SOFC 系统,部分负荷时的热消耗可能比产生的内热高,从而需要辅助加热。为了避免 SOFC 电池堆的积炭,最小的水蒸气/碳摩尔比应在 2.5~3 之间,这一比例可通过对富水的阳极尾气再循环量的控制来维持。

对于 SOFC/GT 混合系统,重要的是避免空压机的喘振。当空气流量相对于空压机的压缩率小时空压机就会发生喘振。如果空气的流量太低不能维持末级的压力,流量会突然减弱,导致输出压力下降到一个比较低的水平,然后气压再次形成,直至空气流量再一次消失,这就使空压机产生重复的振动,从而导致空压机的机械损坏。

SOFC 或 SOFC/GT 系统重要的动力学性能是速度控制、范围控制以及启动时间控制。速度控制主要受到机械转动的惯性制约(对组合系统),受电池堆和电池堆与燃料控制阀之间燃料管道的体积制约以及功率控制系统调整的制约。根据持续时间,负载偏移能通过电池堆自身进行控制,或者在组合系统的情况下,通过整个系统来控制,在负荷跟随的应用场合,范围控制非常重要(例如电网的独立运

行)<sup>[35]</sup>。空压机喘振可能限制了 SOFC/GT 的控制范围。将负载减少到满负荷的 60%~70% 时,就不会出现任何问题<sup>[24,38,39]</sup>。为了使得控制范围更低,需要加装附加空气阀或尾气旁路排泄阀。

由于 SOFC 电池堆的质量较大,将电池堆从环境温度升温到大约 1000℃ 运行温度将要几个小时。只有将系统一直保持在一个最小限度的待机温度下,才可将 SOFC 作为备用电源。从待机状态到实际供电仍然需要几分钟。系统大小的不同产生待机损失也不同。

### 13.4.5 SOFC 系统成本

SOFC 系统的分布式电源和热电联供存在很大的潜在市场,但 SOFC 的高成本是市场突破的最主要障碍。通常认为成本在 1000~1500 美元/kW 之间的 SOFC 系统是具有竞争力的,随着研发的进展,成本在不断降低,但目前的成本还是相当高的。

为了加速 SOFC 的市场化,在基金机构(主要是能源部)、美国工业界、大学和其他研究组织协作努力下,美国能源部在 2001 年启动了固体能源转换联盟(Solid State Energy Conversion Alliance, SECA)项目。SECA 项目的战略是开发一种通用的 3~10kW 的 SOFC 模块,可以用于固定、交通和军事等多种领域。多种应用途径增加了产品的需求量,使得 SOFC 的成本到 2005 年降低到 800 美元/kW,到 2010 年将降低到 400 美元/kW<sup>[40]</sup>。

SOFC 系统的总成本包括电池堆(电池、连接体、保温材料)、发动机和配套设施的成本;虽然降低成本的重点是减小电池堆的成本,但目前这三部分的成本都很高。电池的成本取决于电池的几何尺寸,由于特殊材料(例如金属或陶瓷连接体)和特殊制造工艺的使用,使得成本的变化很大。原材料的成本估计为,使用金属连接体的平板式 SOFC 电池堆是 70 美元/kW,使用陶瓷连接体的平板式 SOFC 电池堆是 300 美元/kW<sup>[17,41]</sup>。但是这种建立在大量假设基础上的成本估计与实际非常接近。客观地说需要减少 SOFC 系统中每项的成本,尽可能地简化系统来实现不同 SOFC 系统的商业成本目标。

SOFC 系统主要运行成本是脱硫器的吸附剂和催化剂的更换,组合系统中燃气涡轮机的定期维修费用(包括更换空气过滤器),电池堆的更换以及工厂的运行和管理成本。西门子西屋公司希望组合系统的运行和维修成本(Operation and Maintenance, M&O)能降低到 0.45~0.56 美分/(kW·h)<sup>[22,26]</sup>,其中还包括更换电池堆和燃气涡轮机成本。由于燃料脱硫成本并不是很高,组合的 SOFC 系统的运行和维修成本与燃气涡轮机的运行和维修成本[0.3~0.6 美分/(kW·h),表 13.1]相当。因此 0.45~0.56 美分/(kW·h)的运行和维修估计成本似乎是能够实现的。常压式系统中只有风机需要维修,其运行和维修成本将更低。

### 13.4.6 SOFC 系统应用举例

本节将介绍一个经济可行的用于温室种植玫瑰的 SOFC/GT 混合系统的例子。SOFC/GT 系统可以提供促进花卉和蔬菜生长所需要的热、电和二氧化碳,温室种植是一个值得关注的燃料电池应用的市场。在这一应用中,温室的同化照明每年需要连续 4000h 的电力供应<sup>[42]</sup>。为了延长玫瑰的生长期,夜间通常需要同化照明,在白天,电网电价高,系统就向电网供电,产生的热用来给温室加热,而尾气作为二氧化碳肥料。在这种情况下,与传统的燃气涡轮机的热电联供相比,在减少二氧化碳和氮氧化合物的排放方面显得更经济。对于中心发电厂,去除二氧化碳的最大成本估计为 50 美元/t<sup>[43,44]</sup>,去除二氧化氮的成本为 1700~2800 美元/t<sup>[45]</sup>。

图 13.9 是电力成本的灵敏度图。假设 SOFC/GT 混合系统的电效率是 60%,热效率是 30%,每年运行时间是 8000h,SOFC 系统的投资成本估计是在 1000~2000 美元/kW 的范围内。图 13.9 给出了一些其他的参数值,由图可知在各参数值为其平均值时,电力成本大约是 0.048 美元/(kW·h)。正如所估计,电力成本主要取决于 SOFC/GT 混合系统的投资成本和天然气的价格,这样,电力成本更多的是取决于投资的金融评估(资金回收因素和折旧时间),而不是除去二氧化碳和氮氧化合物的成本。换言之,如果不需要考虑二氧化碳和氮氧化合物的排放(每千瓦电价降低 0.004 美元),每千瓦可减少 200 美元的投资。在目前的成本状况下,这是无关紧要的,这就表明了 SOFC 系统具有很好的市场前景。

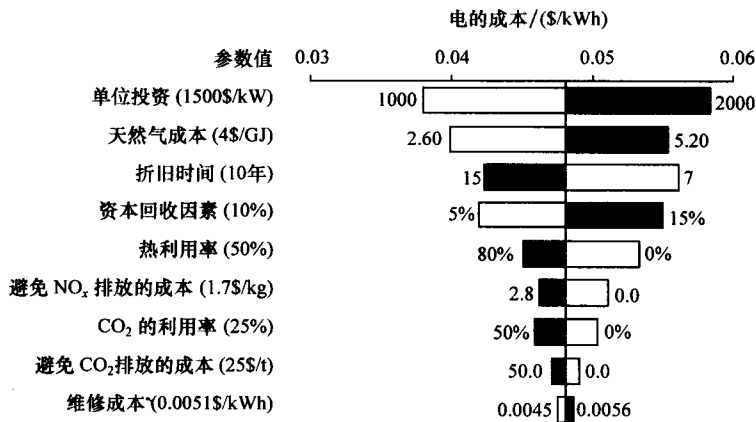


图 13.9 用于温室的 SOFC/GT 混合系统的电力成本

图中给出了每个参数电力成本的敏感度,包括假定的最大最小参数值

## 13.5 SOFC 系统的示范

表 13.2 列出了全球范围内 SOFC 系统的主要制造商,表中不包括研究所、大学和单独的陶瓷公司。这些公司中大多数已经在自己的单位内建造和试验了自己的 SOFC 电池堆。只有西门子西屋、Sulzer Hexis 和少数几家公司已经建造了完整的 SOFC 系统,并已经在客户现场运行。本节将介绍这些系统。

表 13.2 SOFC 制造商及其技术状况<sup>[13,46]</sup>

制造商	国家	成果	年份	贡献和现状
Acumentrics Corp.	美国	2kW	2002	微管 SOFC 电池堆, 2kW 不间断电源
Adelan	英国	200W	1997	微管, 快速启动和可循环
Ceramic Fuel Cells Ltd	澳大利亚	5kW	1998	平板 SOFC, 实验室电堆测试, 5kW 运行 600h
		25kW	2000	开发 40kW 的燃料电池系统
Delphi/Battelle	美国	5kW	2001	用平板式电池开发 5kW 的装置
Fuel Cell Technologies (with Siemens Westinghouse Power Corporation)	加拿大	5kW	2002	正在测试 5kW 的 SOFC 原型机, 40% 电效益, 计划在瑞典、美国、日本等几个地点试验
General Electric Power Systems (formerly Honeywell and Allied Signal)	美国	2kW	2002	平板式 SOFC 电池堆, 常压和加压运行, 实验室电堆测试, 正在开发常压混合系统
		0.7kW	1999	
		1kW	2001	
Global Thermoelectric	加拿大	1kW	2000	平板式 SOFC 电池堆, 5000h 电池测试
MHI/Chubu Electric	日本	4kW	1997	平板式 SOFC 电池堆, 正在进行实验室测试, 7500h 运行
		15kW	2001	
MHI/Electric Power Development Co.	日本	10kW	2001	管状 SOFC, 加压运行, 10kW 的实验室测试 700h
Rolls-Royce	英国	1kW	2000	平板式 SOFC 电池堆, 正在进行实验室测试, 正在开发 20kW 的混合系统电堆
Siemens Westinghouse Power Corporation	美国	25kW	1995	管状 SOFC, 在客户现场示范了几个装置, 但电堆运行超过 16 000h, 第一台示范的混合 SOFC
		110kW	1998	
		220kW	2000	
SOFCo (McDermott Technologies and Cummins Power Generation)	美国	0.7kW	2000	平板式 SOFC 电池堆, 正在进行实验室测试, 正在开发 10kW 的通用 SOFC 系统单元

续表

制造商	国家	成果	年份	贡献和现状
Sulzer Hexis	瑞士	1kW	1998~ 2002	平板式 SOFC 电池堆, 现场已经试验了几套
Tokyo Gas	日本	1.7kW	1998	平板式设计, 正在进行实验室试验
TOTO/Kyushu Electric Power/Nippon Steel	日本	2.5kW	2000	管状 SOFC, 正在进行实验室试验, 正在为 2005 年开发 10kW 的系统

### 13.5.1 西门子西屋系统

从 1986 年起, 西门子西屋公司已经在客户现场试验了至少 12 套 0.4~220kW 完整的 SOFC 系统<sup>[47]</sup>。最近一次是荷兰与丹麦能源公司联盟在荷兰的 Westervoort 示范的 100kW 的常压式 SOFC 系统, 另外一次是在 California-Irvine 大学校园内, 美国国家燃料电池研究中心为南加利福尼亚爱迪生公司安装和试验的 220kW 的 SOFC/GT 混合系统<sup>[48~51]</sup>。下面将讨论这两个系统。

#### 13.5.1.1 100kW 常压式 SOFC 系统

图 13.5 是 100kW 常压式 SOFC 系统简图, 图 13.10 是这个系统的照片。系统的电力供应给荷兰电网, 热水供给当地的区域供热系统。SOFC 电池堆由 1152 个管式单电池组成, 每 8 个单电池串联成一扎, 每 3 扎并联成一束, 共 48 束; 每个

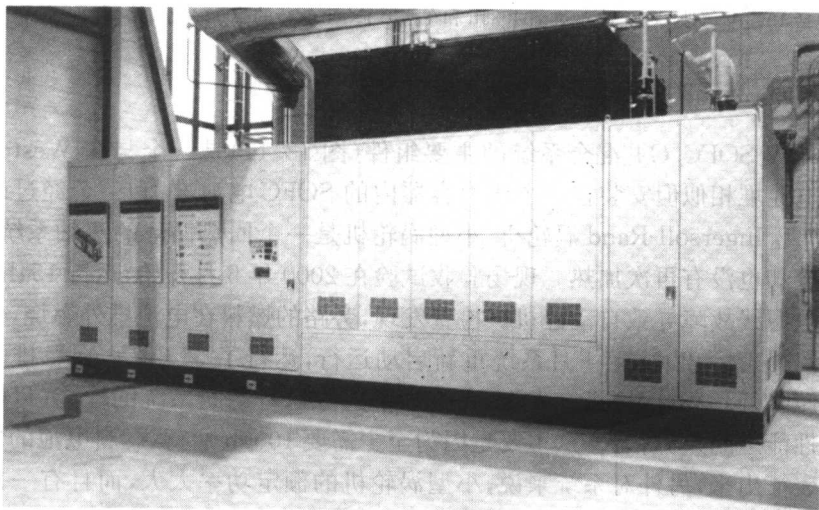


图 13.10 位于荷兰 Westervoort 的西门子西屋 100kW 的热电联供系统  
(图片得到 EnergieNed 公司许可)

单电池的活性面积是  $834\text{cm}^2$ , 在额定功率的条件下产生约  $110\text{kW}$  的交流电。1998 年 2 月系统开始运行, 由于发现电池堆电压衰减, 于 1998 年 6 月关闭了系统。检查发现废燃料压力舱和燃烧区之间的隔板损坏、电池堆反应区周围泄漏、一些连接单电池的镍毡脱落。维修后, 1999 年 2 月系统重新启动运行, 直到合同要求的结束时间 2000 年 11 月, 系统没有测量到任何性能衰减。表 13.3 给出了这一系统的目标性能和实际性能。

第二次运行期间, 系统进行了 9 个热循环, 示范期间最令人鼓舞的是电池堆性能几乎没有任何衰减。在荷兰示范后, 系统被转移到德国的 Essen, 2001 年 8 月重新启动, 并运行了 4000 多小时, 仍然没有任何明显的性能衰减。这一系统证明了常压式 SOFC 系统发电技术是可行的; 但高成本仍然是市场推广的障碍。

表 13.3 位于荷兰 Westervoort 的西门子西屋  $100\text{kW}$  SOFC 系统的目标和实际性能<sup>[48~51]</sup>

性能指标	目标性能	实际性能
电池平均电流/A	150	167
电池平均电压/V	0.71	0.66
SOFC 发电机的直流功率/kW	123	127
系统净的交流功率/kW	103	109
热功率/kW	54	64
电效率/%	47	46
热效率/%	25	27
运行时间 <sup>①</sup> /h	—	12 600

① 包括 1999 年修改 SOFC 电池堆前 4035h 和在德国 Essen 运行的 4000 多小时。

### 13.5.1.2 220kW 加压式 SOFC/GT 混合系统

220kW SOFC/GT 混合系统的主要组件(图 13.11)是一个与在 Westervoort 示范的电池堆相似但安装在一个压力容器内的 SOFC 电池堆, 和一个经过改装的  $75\text{kW}$  小型 Ingersoll-Rand 涡轮机, 小型涡轮机是一个回热循环的双轴系统, 既没有中间冷却也没有再次加热。现场验收试验在 2000 年 5 月开始, 运行 154h 后, 由于一根电源线故障导致自动停机。检查发现, 旁路的燃料在电池堆外燃烧, 使电源线过热。修理后, 2001 年 1 月系统重新启动运行, 运行了 514h 后, 在一排电池中出现电压降低, 第二次停机。表 13.4 给出了这一运行期间系统的性能; 目标性能和实际性能之间差异很大, 这主要是因为至少需要 1000h 运行, 燃料电池的性能才能完全表征出来, 另外对系统来说, 小型涡轮机的额定功率太大, 而且有一排电池出现了异常的电压衰减。系统验证了将加压的 SOFC 电池堆和涡轮机整合到一起的思路。然而要制造出可行、可靠的 SOFC/GT 混合系统仍需要进一步的研究。

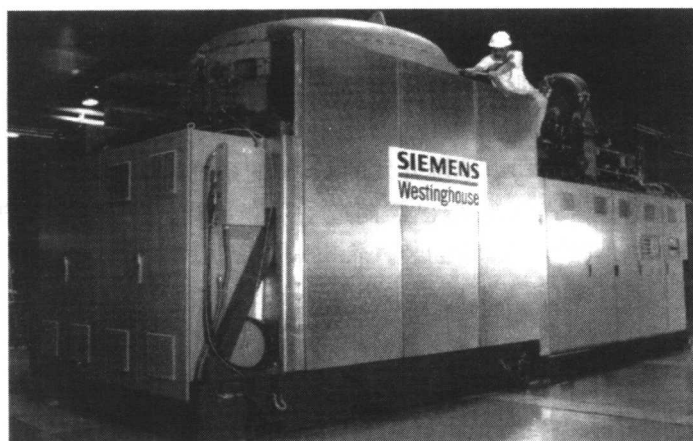


图 13.11 西门子西屋 220kW SOFC/GT 混合系统(图片得到西门子西屋公司许可)

表 13.4 在加利福尼亚国家燃料电池研究中心的西门子西屋 220kW SOFC/GT 混合系统的目标和实际性能<sup>[48~51]</sup>

性能指标	目标性能数值	实际性能数值 <sup>①</sup>
电池的平均电流/A	267	234
电池的平均电压/V	0.61	0.64
SOFC 发电机的直流功率/kW	187	172
涡轮发电机的交流功率/kW	47	22
系统净的交流功率/kW	220	181
电效率/%	57	52
运行时间/h	3000	667

① 现场验收测试。

根据上述两个系统和早期的运行经验,西门子西屋公司计划开发两三种功率在 250kW~1MW 范围的商业燃料电池系统,但对于 1MW 混合系统的示范,要找到一台合适的商业用燃气涡轮机是非常困难的。近期计划的示范有:Kinectrics 公司(加拿大)、BP 公司(美国阿拉斯加)、Norske sheel 公司(挪威)和 Stadtwerke Hannover 公司(德国)250kW 的常压式 SOFC 系统。RWE Energie(德国)和 Edison 公司(意大利)300kW 的 SOFC/GT 混合系统。美国环保署在马里兰州(Maryland)的环境科学中心和 EnBW(德国)1MW 规模的 SOFC/GT 混合系统,这些用户中多数是电力公司或石油公司。虽然目前系统的成本很高,但它们表现出了理想的早期市场前景。然而,只有大大降低成本才能使得 SOFC 系统进入主流市场成为可能。

### 13.5.1.3 其他系统

西门子西屋公司和其他几个合作伙伴也计划开发 3~10kW 用于家居和其他分布式发电的热电联供系统。图 13.12 是由加拿大安大略省 Kingston 燃料电池技术公司用西门子西屋公司电池堆开发的 5kW 的系统,它的大小与冰箱相当。早期的原型机使用的是管式电池堆,已经制造了几套装置,并交付给客户现场使用;目前它们的成本仍然很高。以后的装置希望采用带肋扁平管式电池并在阳极的表面直接内重整天然气,以使系统的成本降低到 1000 美元/kW。

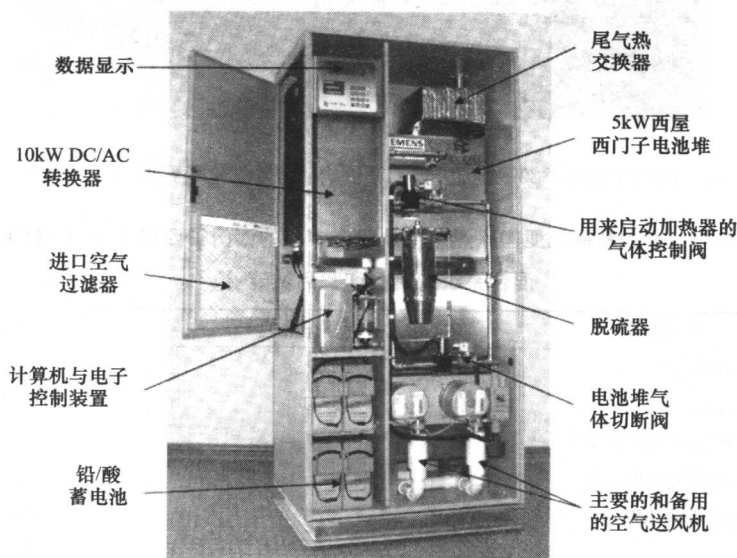


图 13.12 燃料电池技术公司用西门子西屋的管式电池堆制造的 5kW 系统  
(照片得到燃料电池技术公司许可)

### 13.5.2 Sulzer Hexis 系统

图 13.13 是一台由 Sulzer Hexis 公司开发并投入市场的 1kW 的家居 SOFC 装置。它是由 70 个单独的圆盘式单电池连接在一起组成的,电池间通过连接片分开,这种连接片把电流收集器、空气气道、燃料气道和热交换器连为一体。送入电池堆的是低压脱硫天然气,在电池堆的周围,未反应的燃料和空气一起燃烧产生附加热。蒸汽重整器和电池堆集成在一起,系统还配置了产生附加热的冷凝锅炉。系统的其他配置有储热罐、热交换器、电力转换器、离子交换器和一个功率管理控制系统。表 13.5 给出了 Sulzer Hexis 系统的性能数据。电池堆的实验室测试表明,运行 12 000h 的电池没有明显衰变。



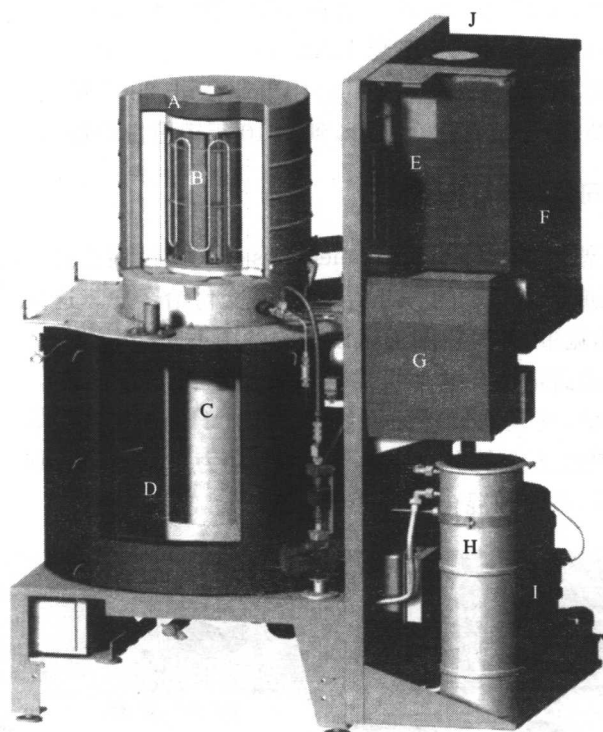


图 13.13 Sulzer Hexis 用平板 SOFC 电池堆制造的 1kW 的家居发电装置

A. 隔热层;B. 平板式 SOFC 电池堆;C. 热交换器;D. 储热罐;E. 控制;  
F. 辅助锅炉;G. 交流直流转换器;H. 燃气脱硫单元;I. 水处理;J. 尾气

表 13.5 Sulzer Hexis 公司 1kW 家居热电联供系统性能<sup>[53,54]</sup>

性能指标	数值
电池平均电流/A	27
电池平均电压/V	0.56
SOFC 堆直流功率/kW	1.1
SOFC 堆热输出/kW	2.5
电效率/%	25~30 <sup>①</sup>
总效率(电效率+热效率)/%	85
运行时间/h	6400~15 700

① 在 0.5kW 时为 40%~50%。

Sulzer Hexis 从 1989 年就开始 SOFC 的开发<sup>[53,54]</sup>,在 1989 年到 1997 年期间,在瑞士的 Winterthur、Sulzer Hexis 研究室和德国的多特蒙德(多特蒙德电业水业公司 DEW)示范了两套概念验证(two proof-of-concept)系统。这之后,在瑞士、日本、荷兰、西班牙和德国进行了 6 次客户现场试验。这些现场实验装置一共

累积运行达 65 600h, 现场试验阶段已在 2000 年完成, 现在已到市场进入阶段。Sulzer Hexis 公司已经得到 400 多套 HXS1000Premiere 燃料电池装置的订单, 客户主要是分布于德国、奥地利和瑞士的公用事业公司, 2003 年前交付使用。Sulzer Hexis 公司期望 2005 年能销售 1 万套, 到 2010 年销售量增加到每年 26 万套。

### 13.5.3 其他公司的 SOFC 系统

美国马塞诸塞 Westwood 的 Acumentrics 公司已经用微管单电池制造出几套 2kW 规格的全集成快速启动的 SOFC 系统, 并交付给客户。这些系统用天然气作为燃料, 计划用作宽带、计算机和通讯设备的备用不间断电源。

其他几个制造商正在开发平板式燃料电池系统。图 13.14 是一台 50W 便携式的燃料电池系统, 它是 GE 动力系统公司(前 Honeywell 公司)开发的平板式 SOFC 电池堆及功能齐全电源装置<sup>[56]</sup>。GE 动力系统公司计划用平板电池生产大功率常压 SOFC 系统和混合的 SOFC 系统。

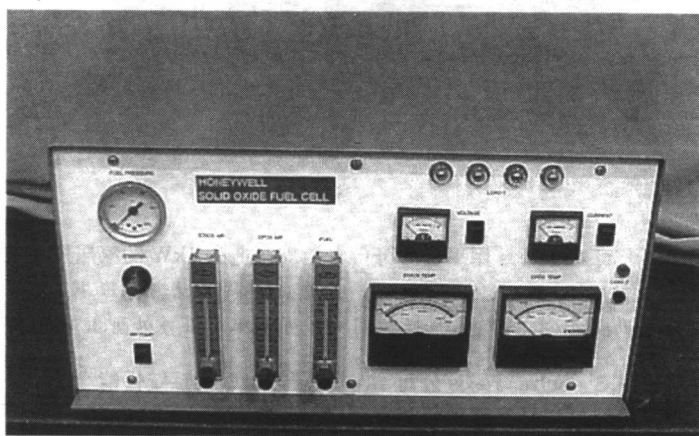


图 13.14 GE 动力系统公司制造的 50W 便携式装置<sup>[56]</sup>

加拿大卡尔加里环球热电(Global Thermoelectric)公司也已经制造了几套 2kW 平板式以天然气或丙烷为燃料的家居 SOFC 原型机装置<sup>[57]</sup>。

Delphi/Battelle 使用环球热电公司的电池堆设计和制造了一台功率为 5kW 的辅助电源装置, 它由 4 个 1.5kW 平板式电池堆组成, 图 13.6 给出它的系统简图, 图 13.15 是这一装置的图片。这一装置是安装在豪华房车备用轮胎箱内, 以汽油为燃料, 虽然试验取得成功, 但这一最初的装置没有满足规格要求。现在已经设计和制造了质量轻, 体积小的改进型装置(图 13.16), 它使用两组 30 个单电池的 Delphi/Battelle 电池堆。进一步的开发希望能减少这一款装置的启动时间, 降低成本。

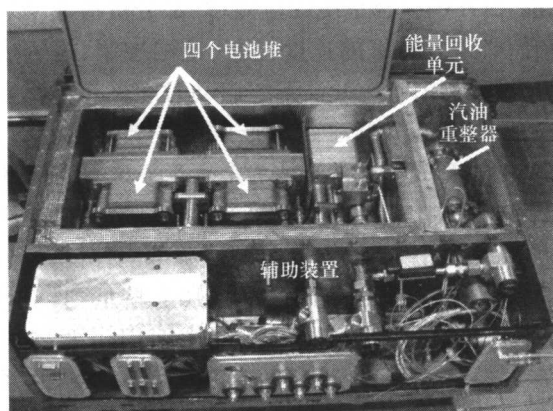


图 13.15 Delphi/Battelle 公司用平板式电池制造的 5kW 辅助电源原型机<sup>[58]</sup>

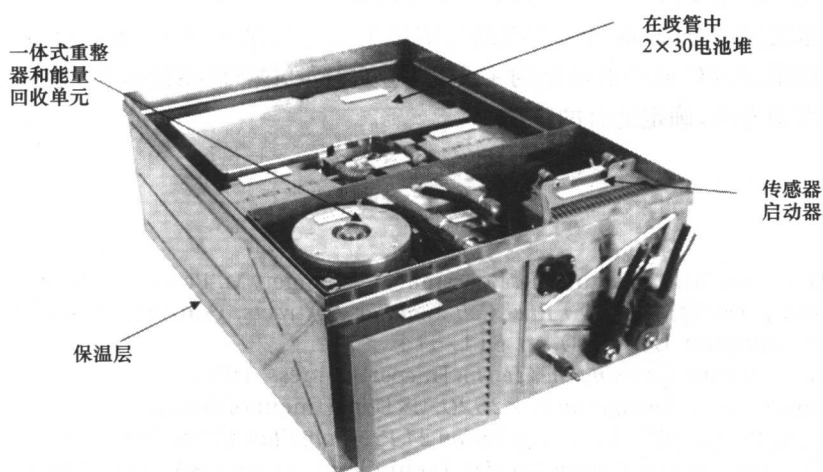


图 13.16 Delphi/Battelle 公司减少重量和体积的改进型 5kW 辅助电源装置<sup>[59]</sup>

## 13.6 小 结

由于燃料电池本身结构简单,效率高,因此燃料电池技术有着广泛的前景。目前已确定能使用 SOFC 的市场包括家居、商业和工业热电联供、分布式发电、运输领域的辅助电源装置以及轻便电源。燃料电池的优势符合能源市场的自由化、环境意识的加强和分布式发电的这些趋势。SOFC 系统最诱人的特性是效率高、燃料的适应性强以及几乎没有诸如颗粒物、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$  和未燃烧的一氧化碳与烃的排放。以诸如燃气机、燃气涡轮机和组合循环装置这些有竞争力的系统设定的经济

和技术的规格为基准, SOFC 组合系统在电效率、部分负荷效率和排放方面都比现有的技术好, 然而它们必须要有好的速度控制、范围控制、投资成本和寿命。在一些特定的市场上, 与燃气机相比, SOFC 系统启动时间长是个明显的缺点。

SOFC 系统的高成本是燃料电池商业推广的主要障碍。对 SOFC 系统来说, 1000~1500 美元/kW 的投资成本通常被认为是具有竞争力的; 随着开发的进展这些成本将不断地降低, 但目前的成本仍然相当的高。几家制造商计划开发出交货时间短、能满足多种市场的小型系统(1~10kW)。美国能源部固体能源转换联盟(SECA)项目计划到 2005 年将成本降低到 800 美元/kW, 2010 年降低到 400 美元/kW。

许多公司正在开发和试验 SOFC 系统, 其中西门子西屋电力公司和 Sulzer Hexis 公司已经在客户现场试验了很多套 SOFC 系统, 他们的系统非常接近市场需求。其他的制造商正在自己的测试设备上试验初期的原型机装置。而主要的客户是天然气、电力和石油这样的能源公司。

市场化的主要障碍一方面是幻想家与能源公司、石油公司和政府团体方面技术热心家之间的分歧, 而另一方面则是实用主义者与保守主义之间的分歧。弥合这些分歧是 SOFC 成功市场化的主要挑战, 这就要求降低系统成本, 表现出系统的可靠性和寿命, 确定适合的市场。

#### 参 考 文 献

- [1] D. Ghosh, M. E. Pastula, R. Boersma, D. Prediger, M. Perry, A. Horwarth and J. Devitt, in *2000 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, 2000, pp. 511-514.
- [2] G. A. Moore, *Crossing the Chasm*, HarperBusiness, 1991.
- [3] *International Energy Outlook 2020*, US Department of Energy, 2000.
- [4] L. A. Ruth and V. K. Der, in *Vision 21 Program Plan, Clean Energy Plants for the 21st Century*, Federal Energy Technology Center, USA, April 1999.
- [5] *Ozone Transport Commission Distributed Generation Initiative*, State Service Organisation, March 2001.
- [6] K. E. Yeager, *Electricity Technology Development for a Sustainable World: Bridging the Digital Divide*, World Energy Council 18th Congress, Buenos Aires, Argentina, 21-25 October 2001.
- [7] L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, 1993.
- [8] R. J. F. van Gerwen and J. H. C. van der Veer, *Analysis of the Market Potential for Solid Oxide Fuel Cells in Europe*, KEMA-report no. 21065-TFO 92-3019, August 1992.
- [9] A. J. Mesland and R. J. F. van Gerwen, *Global Estimate of the Market Potential for Combined Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Units in Western Europe*, KEMA-report no. 41979-KES/MLU 96-3228, November 1996.

- [10] J. L. Del Monaco, *Research Needs in Distributed Generation*, National Science Foundation Workshop, Arlington, USA, 16 November 2000.
- [11] L. Blum, *European Fuel Cell News*, **7**(2) (June 2000) 20–22.
- [12] R. K. Dixon, *US DOE Perspectives on Distributed Energy and CHP*, Second International CHP Symposium, Amsterdam, The Netherlands, 9–10 May 2001.
- [13] R. J. F. van Gerwen, *Potential for High-efficiency Hybrid Fuel Cell Systems Based on Solid Oxide Fuel Cells* (in Dutch), Netherlands Agency for Energy and Environment (Novem), report no. 50161016-KPS/SEN 01-3048, March 2002.
- [14] J. Morrison, *Siemens Westinghouse Solid Oxide Fuel Cell Program*, United States Advanced Ceramics Association Annual Meeting, College Park, USA, 1 November 2001.
- [15] J. A. Ciesar, *Hybrid Systems Development by the Siemens Westinghouse Power Corporation*, US Department of Energy Natural Gas/Renewable Energy Hybrid Workshop, 7 August 2001.
- [16] M. Brown, *The Global Market Opportunity – and How it can be Achieved*, Second International CHP Symposium, Amsterdam, The Netherlands, 9–10 May 2001.
- [17] J. Douglas, Solid futures in fuel cells, *EPRI Journal*, (March 1994) 6–13.
- [18] Fuel cells look good under pressure, MPS review, *Modern Power Systems*, (June 1996) 23–26.
- [19] M. Whiteley et al. *The Future of CHP in the European Market – The European Co-generation Study*, EU project no. 4.1031/P/99-169, 2001.
- [20] T. E. Hoff and M. Cheney, *The Energy Journal*, **21**(3) (2000) 113–127.
- [21] Westervoort SOFC: the road to commercialisation, *Modern Power Systems*, May 1998, pp. 29–32.
- [22] *A High Efficiency PSOFC/ATS-Gas Turbine Power System*, Final Report DE-AC26-98FT40455, by Siemens Westinghouse Power Company for the US Department of Energy, February 2001.
- [23] A. J. Appleby and F. R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [24] *EDB/ELSAM 100 kWe SOFC Field Test*, Executive Summary of Final Report, January 2001, EDB project no. SOFC 800, ELSAM project no. 400.3.1, Novem project no. 219.301-00.50.
- [25] H. W. Venderbosch, *Survey Desulphurisation of Natural Gas for Fuel Cell Systems* (in Dutch), KEMA-report no. 34051-FPP 95-4612, 1996.
- [26] *Pressurized Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Power System*, Final Report DE-AC26-98FT40355 by Siemens Westinghouse Power Company for the US Department of Energy, February 2000.
- [27] J. H. Hirschenhofer et al., *Fuel Cell Handbook*, Fourth Edition, for US Department of Energy, November 1998.
- [28] K. T. Chau, Y. S. Wong, C. C. Chan, *Journal of Energy Conversion and Management*, **40** (1999) 1021–1039.
- [29] W. Winkler, *European Fuel Cell News*, **8**(4) (January 2002), 9–13.

- [30] S. Mukerjee *et al.*, in *2000 Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Washington, DC, 2000, pp. 530–533.
- [31] E. Achenbach and E. Riensche, *Journal of Power Sources*, **52** (1994) 283–288.
- [32] P. N. Dyer, R. E. Richards and S. L. Russek, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, ed. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 1173–1176.
- [33] F. P. F. van Berkel, G. S. Schipper and G. M. Christie, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, ed. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV99-19, 1999, pp. 1177–1184.
- [34] W. K. Heidug, M. R. Haines and K. J. Li, *Economical Carbon Dioxide Recovery for Sequestration from a Solid Oxide Fuel Cell Power Plant*, Fifth International Conference on Greenhouse Gas Technologies, Australia, 2000.
- [35] *Hybrid Fuel Cell Technology Overview*, National Energy Technology Laboratory, no. DOE/NETL-2001/1145, May 2001.
- [36] G. J. William *et al.*, *Design Optimisation of a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Power Generation System*, Alstom Power Technology Centre, ETSU project no. F/01/0021/REP, 2001.
- [37] J. Ouwehand *et al.*, *Applied Energy Technology* (in Dutch), Academic Service Schoonhoven.
- [38] S. Campanari and E. Macchi, *Full Load and Part Load Prediction for Integrated SOFC and Microturbine Systems*, ASME turbo expo, 7–10 June 1999, Indianapolis, USA, paper 99-GT-065.
- [39] C. J. Bartels, *Development of a Part Load Model for a Solid Oxide Fuel Cell System* (in Dutch), thesis, Delft University of Technology, report no. EV 2066, May 2001.
- [40] J. P. Strakey, *The Solid State Energy Conversion Alliance*, Third Annual SECA Workshop, Washington, DC, 21–22 March 2002.
- [41] *Assessment of Planar Solid Oxide Fuel Cell Technology*, Arthur D. Little report for DOE FETS, reference 39463-02, October 1999.
- [42] J. A. F. de Ruijter, *Results of Calculations with the KEMA Greenhouse Energy Model*, January 2001.
- [43] J. A. Edmonds, P. Freund and J. J. Dooley, in *Proceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, eds. D. Williams, B. Durie, P. McMullan, C. Paulson and A. Smith, CSIRO Publishing, Australia, 2001, pp. 46–51.
- [44] H. Audus, in *Proceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, eds. D. Williams, B. Durie, P. McMullan, C. Paulson and A. Smith, CSIRO Publishing, Australia, 2001, pp. 91–96.
- [45] B. A. Folsom and T. J. Tyson, *Combustion Modification – An Economic Alternative for Boiler NO<sub>x</sub> Control*, GE Power Systems, report no. GER-4192, April 2001.
- [46] *Fuel Cell Technology Announces Successful Prototype Operation*, press release Fuel Cell Technologies Ltd, 21 May 2002.

- [47] S. E. Veyo, *Tubular SOFC Field Unit Status*, IFCC Technical Conference, Japan, 1–2 December 1999.
- [48] J. Leeper, *220 kWe Solid Oxide Fuel Cell/Microturbine Generator Hybrid Proof of Concept Demonstration Report*, California Energy Commission, report no. P600-01-009, March 2001.
- [49] C. A. Forbes, *Status of Major Tubular Solid Oxide Fuel Cell Demonstrations*, PowerGen International, Las Vegas, USA, 11–13 December 2001.
- [50] H. Kabs *et al.*, *Experience with SOFCs for Decentralised Power Generation*, PowerGen Europe, Brussels, Belgium, 29–31 May 2001.
- [51] D. Smith, Large utilities turn to solid oxide systems, *Modern Power Systems*, German Supplement, 2000, pp. 27–30.
- [52] N. F. Bessette, *Siemens SOFC Technology on the Way to Economic Competitiveness*, Power Journal (Siemens Power Generation Group), January 2001 (<http://www.pg.siemens.de/download>).
- [53] Fuel cell future, the Sulzer perspective, *Modern Power Systems*, May 2001, pp. 69–73.
- [54] M. Schmidt and R. Diethelm, *Sulzer Hexis SOFC System: First Results of 3-Year Field Test*, IFCC Technical Conference, Japan, 1–2 December 1999.
- [55] Fuel cell systems for Switzerland from Sulzer Hexis, *European Fuel Cell News*, 9(3) (November 2002) 29.
- [56] N. Minh, A. Anumakonda, R. Doshi, J. Guan, S. Huss, G. Lear, K. Montgomery, E. Ong and J. Yamanis, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 190.
- [57] Global Thermoelectric delivers prototype residential solid oxide fuel cell system to Enbridge, *European Fuel Cell News*, 8(3) (November 2001) 27.
- [58] S. Mukerjee, M. J. Grieve, K. Haltiner, M. Faville, J. Noetzel, K. Keegan, D. Schumann, D. Armstrong, D. England, J. Haller and C. DeMinco, in *Solid Oxide Fuel Cells VII*, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2001-16, 2001, p. 173.
- [59] S. Mukerjee *et al.*, in *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, eds. S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2003-07, 2003, p. 88.

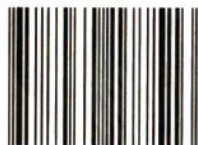
(TM-0372.0101)

# High Temperature Solid Oxide Fuel Cells

Fundamentals, Design  
and Applications



ISBN 978-7-03-017751-3



9 787030 177513 >

销售分类建议：材料科学

定价：68.00 元